



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça

Uilian Gabaldi Yonezawa

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

Ilha Solteira – SP
Março/2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça

Uilian Gabaldi Yonezawa

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
Março/2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Y55s Yonezawa, Uilian Gabaldi.
Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça / Uilian Gabaldi Yonezawa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
98 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogel. 2. Nanoargila. 3. Grau de Intumescimento. 4. Nanocompósito. 5. Condicionador de solo.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça.

AUTOR: UILIAN GABALDI YONEZAWA

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. MARIA ANGELA DE M CORDEIRO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. ANA PAULA DE MOURA

Departamento de Química / Instituto de Química de Araraquara

Ilha Solteira, 04 de março de 2016

*Dedico aos meus pais, Artur Eidi e Edineia Gabaldi,
que sempre estiveram ao meu lado e por
todo carinho e ensinamentos que
me passaram*

Agradecimentos

Agradeço especialmente a Deus pela vida, por me dar força para superar as dificuldades e por estar sempre ao meu lado ao longo de minha jornada.

A minha família, em especial aos meus pais e minha irmã Naiara, pelo amor, carinho e apoio constante.

A Suzana Ferreira, pelo amor, companheirismo e por me ajudar nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Professor Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela oportunidade, confiança, amizade, ensinamentos, paciência e conselhos.

A professora Dra. Márcia Regina de Moura Aouada, pela amizade, ajuda e incentivo.

A UNESP, e a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade.

Aos professores Dr. João Cordeiro e Dra Maria Ângela, pela contribuição científica.

Ao professor Dr. José Antônio Malmonge e ao GPol, por disponibilizar os laboratórios de polímero do departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

A Embrapa Instrumentação por disponibilizar sua infra-estrutura e grande apoio.

Aos amigos do grupo dos professores Dr. Fauze Aouada e Dra. Márcia Regina, em especial ao Fabricio Tanaka, Carlos Junior e Denis Nascimento, pela ajuda, paciência e amizade.

A todos os amigos, pelos momentos descontraídos, principalmente a Aline Féboli, pela amizade, incentivo e ajuda.

Aos funcionários e professores do departamento de física e química do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Lista de Figuras

Figura 1:	Estrutura representativa de hidrogéis químico e físico.....	05
Figura 2:	Estrutura química do monômero acrilamida.....	06
Figura 3:	Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).....	07
Figura 4:	Estrutura da argila montmorilonita.....	09
Figura 5:	Ilustração esquemática dos três tipos de nanocompósitos polímero/argila.....	10
Figura 6:	Concentração de liberação de drogas em sistema convencional e sistema de liberação controlada.....	12
Figura 7:	Esquema ilustrativo da obtenção do hidrogel.....	20
Figura 8:	Imagem do hidrogel seco e intumescido.....	23
Figura 9:	Imagem do experimento colocado ao sol.....	26
Figura 10:	Substrato utilizado para aplicação do hidrogel e germinação da alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	27
Figura 11:	Hidrogel sintetizado com PAAm e CMC, triturado e seco	27
Figura 12:	Método de irrigação das mudas de alface.....	28
Figura 13:	Figura demonstrativa dos parâmetros analisados da estrutura do corpo vegetal.....	29
Figura 14:	Difratogramas de raios-x da nanoargila pura, hidrogel puro e dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila.....	32
Figura 15:	Espectros do FTIR do polissacarídeo (CMC), do monômero (AAm), do agente de reticulação (MBAAm) e do hidrogel.....	33
Figura 16:	Espectro de FTIR referente à nanoargila cloisita- Na^+ pura, hidrogel (PAAm e CMC) puro sem argila e nanocompósitos com diferentes teores de nanoargila cloisita- Na^+	36
Figura 17:	Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm e CMC com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).....	38
Figura 18:	Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm, CMC e 10 % de nanoargila com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).....	39
Figura 19:	Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm, CMC e 20 % de nanoargila com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).....	40
Figura 20:	Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm e CMC (a) e dos nanocompósito com 10 (b) e 20 % (c) de nanoargila com ampliações de 500 X.....	41
Figura 21:	(a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (C) e atômica (d) dos elementos do hidrogel puro.....	42
Figura 22:	(a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (C) e atômica (d) dos elementos da nanoargila.....	43
Figura 23:	(a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (c) e atômica (d) dos elementos do hidrogel com 10 % de nanoargila.....	44

Figura 24:	(a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (c) e atômica (d) dos elementos do hidrogel com 20 % de nanoargila.....	45
Figura 25:	Curvas termogravimétricas da nanoargila, hidrogel puro e dos hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila.....	48
Figura 26:	Curvas termogravimétricas derivada da nanoargila, hidrogel puro e dos hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila.....	48
Figura 27:	Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de AAm-CMC com diferentes concentrações de nanoargila (0-20 %).	52
Figura 28:	Dependência do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração de nanoargila.....	53
Figura 29:	Grau de intumescimento (Q) para hidrogel 0 % (a), hidrogel 10 % (b) e hidrogel 20 % (c) em função do tempo com água destilada e diferentes concentrações de solução salina de NaCl.....	55
Figura 30:	(a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis sintetizados com 0, 10 e 20 % de nanoargila em função de diferentes concentrações da solução salina de NaCl e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl (Q_{eq} sais) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_{eq} H ₂ O).....	56
Figura 31:	Grau de intumescimento (Q) para hidrogel 0 % (a), hidrogel 10 % (b) e hidrogel 20 % (c) em função do tempo com água destilada e diferente solução salina.....	57
Figura 32:	(a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis sintetizados com 0, 10 e 20 % de nanoargila em função da variação da solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas de intumescimento (Q_{eq} sais) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_{eq} H ₂ O).....	58
Figura 33:	Cálculo do parâmetro cinético n e k para hidrogel com 6 % m/v de AAm, 1 % m/v de CMC e 0 % de nanoargila.....	59
Figura 34:	Perda de água em função do tempo para hidrogéis de AAm-CMC com diferentes concentrações de nanoargila (0-20 %).	63
Figura 35:	(a) Porcentagem de germinação e (b) índice da velocidade de germinação em função de diferentes quantidades de hidrogéis sintetizados com AAm e CMC, respectivamente.....	64
Figura 36:	(a) Porcentagem germinação (%) e (b) índice de velocidade de germinação em função de diferentes concentrações de nanoargila.....	68
Figura 37:	Desenvolvimento das mudas de hortaliça cultivadas com hidrogéis sintetizados com diferentes concentrações de nanoargila.....	70
Figura 38:	a) Diferença da quantidade de raiz em relação ao substrato (controle) e nanocompósito com 20 % de argila, e (b) pequenas quantidades de nanocompósito fixado na raiz da planta, respectivamente.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Atribuições espectroscópicas características das espécies CMC, AAm MBAAm.....	34
Tabela 2:	Atribuições características dos espectros da argila cloisita-Na ⁺ e do hidrogel puro (PAAm e CMC).....	37
Tabela 3:	Valores da porcentagem em peso, obtidos por EDX, da nanoargila pura, hidrogel de PAAm e CMC e dos nanocompósito com 10 e 20 % de nanoargila.....	46
Tabela 4:	Valores da porcentagem atômica, obtidos por EDX, da nanoargila pura, hidrogel de PAAm e CMC e dos nanocompósito com 10 e 20 % de nanoargila.....	47
Tabela 5:	Temperaturas inicial (Ti), final (Tf) e de máxima perda de massa por °C (Tmáx).....	50
Tabela 6:	Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de argila em água destilada.....	60
Tabela 7:	Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento dos nanocompósitos em diferentes concentrações de soluções salinas de NaCl.....	61
Tabela 8:	Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento em diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl ₂ e AlCl ₃).....	62
Tabela 9:	Parâmetros obtidos da cinética de liberação de água com diferentes concentrações de nanoargila.....	63
Tabela 10:	Valores dos parâmetros analisados para as diferentes concentrações de hidrogéis de PAAm e CMC.....	66
Tabela 11:	Valores dos parâmetros analisados dos nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila.....	69

Lista de Abreviações

AAm:	acrilamida
CMC:	carboximetilcelulose
D :	coeficiente de difusão
DRX:	difração de raios-x
DTG:	termogravimétricas diferenciais
EDX:	Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR:	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
G :	número de plantas emergidas
Gp:	porcentagem de germinação
IVG:	índice de velocidade de germinação
K :	constante de difusão
$K_2S_2O_8$:	persulfato de potássio
KBr:	brometo de potássio
MBAAm:	N'-N-metilenobisacrilamida
M_{eq} :	massa dos hidrogéis no estado de equilíbrio
M_s :	massa dos hidrogéis secos
M_t :	massa dos hidrogéis intumescidos
MEV:	microscopia eletrônica de varredura
N :	expoente difusional
N :	número de dias de semeadura
N_g :	número de plantas germinadas
NPK:	nitrogênio, fósforo e potássio
N_s :	número de sementes semeadas
PAAm:	poliacrilamida
Q :	grau de intumescimento
Q_{eq} :	grau de intumescimento em equilíbrio
T :	tempo
TEMED:	N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina

Resumo

Os hidrogéis são polímeros hidrorretentores reticulados, que são capazes de reter e absorver grande quantidade de água. A combinação de polissacarídeos e nanoargila na matriz polimérica otimiza o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e nanoestruturados que podem ser utilizados na agricultura. Nesta dissertação foram preparados e caracterizados hidrogéis nanoestruturados biodegradáveis, afim de aplicá-lo como um acelerador no crescimento de mudas de hortaliça. Os hidrogéis foram preparados fixando as concentrações de acrilamida (AAm) em 6% m/v e carboximetilcelulose (CMC) em 1% m/v, e incorporando diferentes concentrações de nanoargila cloisita- Na^+ . Diferentes quantidades de hidrogéis foram incorporadas ao substrato e investigado a sua eficiência no cultivo de alface. Foram analisadas as propriedades hidrofílicas e cinéticas em água destilada e em soluções salinas. Os hidrogéis demonstraram excelentes resultados de intumescimento. A incorporação de nanoargila na matriz do polímero aumentou a velocidade de absorção de água (indicada pelo aumento da constante cinética k) quando intumescido em água destilada. A formação das redes poliméricas foi confirmada pela análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A difração do raios-x (DRX) e a espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) permitiu avaliar a conformação das plaquetas de nanoargila e os elementos químicos presente nos nanocompósitos, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstrou uma morfologia de estruturas porosas, com formas bem definidas e tamanhos de poros heterogêneos. A análise térmica evidenciou uma estabilidade térmica abaixo de 200 °C para todas as amostras analisadas. A aplicação do hidrogel como condicionador de solo demonstrou ser eficiente no cultivo de alface, se aplicado na dose ideal. A presença de nanoargila na matriz polimérica melhorou a germinação, o desenvolvimento e a qualidade das mudas testadas. Os resultados demonstram que os nanocompósitos são produtos promissores em meio de cultura que precisam de liberação controlada e de condicionadores de solo.

Palavras-chave: Hidrogel, nanoargila, grau de intumescimento, nanocompósito, condicionador de solo e germinação.

Abstract

Hydrogels are water-retainer crosslinked polymers which are able to retain and absorb large quantities of water. The combination of polysaccharides and nanoclay in the polymeric matrix enhanced the development of nanostructured and biodegradable materials and it can be used in agriculture. In this work, nanostructured biodegradable hydrogels was prepared in order to improve germination and seedling quality of lettuce cultivation. The hydrogels were prepared by fixing the concentrations of acrylamide (AAM) in 6% w/v carboxymethylcellulose (CMC) in 1% w/v, containing different nanoclay Cloisite- Na^+ concentrations. Different amounts of hydrogel were incorporated to the substrate and investigated their efficiency in lettuce cultivation. Hydrophilic and kinetic properties were investigated in distilled water and in saline solutions. The hydrogels showed excellent swelling degree results. Also, the incorporation of nanoclay in the polymer matrix increased the water absorption speed (indicated by an increase in kinetic constant k) when swollen in distilled water. The formation of polymer networks was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The x-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDX) confirmed the conformation of the nanoclay platelets and chemical elements present in the nanocomposite, respectively. The scanning electron microscopy (SEM) showed porous structures morphology with well-defined shapes, but with heterogeneity in the size. Thermal analysis showed thermal stability for all samples below 200 °C. The application of hydrogel as a soil conditioner confirmed the efficiency in lettuce cultivation if applied in an optimal dose. The presence of nanoclay in the polymeric matrix enhanced the germination, the development and the quality of the tested seedlings. The results showed that nanocomposites are promising products in a culture medium that need controlled release and soil conditioners.

Keywords: Hydrogel, nanoclay, degree of swelling, nanocomposite, soil conditioner and germination.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Materiais Poliméricos	2
1.2. Hidrogéis.....	4
1.3. Hidrogéis de poliacrilamida (PAAm)	6
1.4. Hidrogéis de carboximetilcelulose (CMC)	7
1.5. Hidrogéis com nanoargila	8
1.6. Liberação controlada	11
1.7. Aplicação de hidrogel como condicionador de solo	13
1.8. Aplicação do hidrogel como condicionador de substrato	15
1.9. Ação do hidrogel na liberação controlada de insumos agrícolas.....	16
1.10. Degradação dos hidrogéis depositados ao solo	17
2. JUSTIFICATIVA.....	18
3. OBJETIVOS.....	19
3.1. Objetivos específicos.....	19
4. PARTE EXPERIMENTAL	19
4.1. Primeira etapa: Síntese de hidrogel constituído por PAAm, CMC e nanoargila.	19
4.1.1. Difração de raios-x (DRX)	21
4.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	21
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
4.1.4. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	22
4.1.5. Análise térmica.....	22
4.1.6. Grau de intumescimento (Q).....	23
4.1.7. Grau de intumescimento em soluções salinas	24
4.1.8. Perda de água.....	24
4.1.9. Parâmetros cinéticos.....	24

4.2. Segunda etapa: Aplicação do hidrogel de AAm e CMC na germinação de semente de alface (<i>Lactuca sativa</i>)	25
4.2.1. Parâmetros avaliados	28
4.3. Aplicação do nanocompósito contendo diferentes concentrações de nanoargila na germinação de alface.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Caracterizações dos nanocompósitos de poliacrilamida (PAAAm), carboximetilcelulose (CMC) e nanoargila (cloisita Na ⁺)	30
5.1.1. Difração de Raios-x (DRX).....	30
5.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
5.1.4. Energia dispersiva de raios-x (EDX)	41
5.1.5. Análise térmica.....	47
5.1.6. Grau de intumescimento (Q) para hidrogéis com diferentes concentrações de nanoargila.....	51
5.1.7 Grau de intumescimento em meios salinos.	53
5.1.8. Parâmetros cinéticos.....	58
5.1.9. Parâmetro cinético de intumescimento em meio salino.....	60
5.1.10. Parâmetros da constante de perda de água associado à cinética de perda de água no equilíbrio Q _{eq} (g/g)	62
5.2. Aplicações dos nanocompósitos na germinação de sementes de alface.	64
5.2.1. Aplicação do hidrogel de AAm e CMC na germinação de semente de alface	64
5.2.2. Aplicação dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila na germinação de alface.....	67
6. CONCLUSÕES	71
7. ETAPAS FUTURAS.....	72
8. REFERÊNCIAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

O agronegócio é um dos principais setores da economia do país. Porém, o cultivo intensivo e a busca por qualidade na produção causam um aumento na dependência de fertilizantes e um consumo excessivo de água, o que pode causar degradação do solo, perda de nutrientes por lixiviação e intensificação do uso dos recursos hídricos elevando o custo de produção (MENDONÇA et al., 2013). Outro fator limitante é a busca para se otimizar o desenvolvimento das plantas no campo, incentivando a produção de mudas de qualidade em viveiros. No entanto, o elevado custo e a busca por melhores técnicas para a produção de mudas em viveiros também são problemas encontrados no setor agrônômico do país (MEWS et al., 2015; NAVROSKI et al., 2015).

Dentre as diversas pesquisas voltadas para o ramo agrônômico tem se destacado o hidrogel como condicionador de solo e substrato, o qual, objetiva aumentar a capacidade de retenção de água, e liberação controlada de insumos agrícolas, proporcionando melhoria na germinação e no desenvolvimento das plantas (AOUADA, 2009). Os hidrogéis são polímeros capazes de absorver grandes quantidades de água chegando até 400 vezes o seu próprio peso quando saturado. Por sua vez, são altamente insolúveis em água e sua estrutura é constituída por redes poliméricas hidrofílicas e tridimensionalmente reticuladas (MAGALHÃES, 2009; SAVI et al., 2014).

O uso do hidrogel como condicionador de solo contribui para aumentar a capacidade de retenção de água, reduzir a frequência de irrigação, melhorar a aeração e drenagem do solo, e acelerar o desenvolvimento radicular e aéreo da planta (AOUADA, 2009). Por exemplo, a aplicação de hidrogel em solos argilosos pode duplicar a capacidade de armazenamento de água, sendo aplicado em uma proporção de 32 kg.m^{-3} e em solos arenosos aumenta a retenção de água em cerca de 7,5 vezes, evidenciando a grande capacidade do polímero na retenção de água. (AZEVEDO et al., 2002).

Estudos indicam que a adição do hidrogel como condicionador do substrato melhora a porosidade do mesmo, assim como a disponibilidade de água. Nesse sentido, no estudo de um polímero hidrorretentor comercial a base de acrilamida e acrilato de potássio, incorporado ao substrato para semeadura de *Eucalyptus dunnii*

foram observadas melhoras significativas nas características físicas e químicas do mesmo, principalmente a retenção de água. A adição de 3 g.L⁻¹ do hidrogel misturado ao substrato reduziu o uso de irrigação para 12 mm dia⁻¹, apresentando valores positivos também com relação ao diâmetro do caule e altura da planta (NAVROSKI et al., 2015). A aplicação de 0,8 g L⁻¹ de hidrogéis incorporados em substrato elevou a taxa de germinação do cultivar de espinafre, incluindo a altura da planta, diâmetro do caule, massa fresca e seca da parte aérea e raízes (FAN et al., 2015).

As perdas por lixiviação de insumos agrícolas contribuem para a poluição e eutrofização de lagos e reservatórios. A fim de reduzir este problema, Zheng et al. (2009) estudaram a liberação controlada de uréia a partir de hidrogel, tendo se observado que a taxa de perda de uréia por lixiviação sem hidrogel foi de 88,6 % em 3 horas e após 10 horas atingiu 96,9 %. Por outro lado, os autores observaram que na presença do hidrogel a perda por lixiviação de uréia foi de apenas 41,6 % após 10 horas de análise. Portanto, eles concluíram que o uso do hidrogel como transportador de uréia pode ser um bom método para resolver os problemas da perda por lixiviação de uréia na agricultura.

Segundo Zhong et al. (2013), a incorporação de fósforo em um polímero absorvente, como os hidrogéis, possui vantagens significativas de liberação controlada do mesmo. Portanto, uma vez fertilizantes e água são os dois principais constituintes essenciais para a desenvoltura da planta, o hidrogel é uma alternativa promissora para associar o suprimento adequado de fertilizantes e água na agricultura.

1.1. Materiais Poliméricos

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas mero, ligadas por ligação covalente que são caracterizadas por sua alta energia (35 a 150 kcal/mol) e, pequena distância interatômica. A matéria prima para a produção de um polímero é denominada monômero e a reação que permite determinar o tipo de polímero formado é

classificado como reação de polimerização (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006).

Existem diferentes formas de classificar um polímero, assim o comportamento das cadeias poliméricas frente à mudança de temperatura pode classificá-los como termoplásticos e termorrígidos. Termoplásticos são polímeros que colocados sob aumento de temperatura, amolecem e fluem, obtendo a forma final desejável do material, podendo esse mesmo material ser submetido a novas elevações de temperatura quando reinicia tal processo. Já os polímeros termorrígidos, são materiais que quando sujeitos a um aumento de temperatura, amolecem e fluem, adquirindo a forma do material desejado, e novas aplicações de temperaturas não tem mais influência sobre o material tornando-o infusível. Com relação ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser classificados em plásticos, borrachas ou elastômeros e fibras (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006):

- Plástico: materiais que possuem a capacidade de se tornarem fluídos e assim são capazes de ser moldados, por ação de temperatura e pressão.
- Borrachas ou elastômeros: materiais que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente.
- Fibra é um corpo flexível que deve satisfazer a condição geométrica: razão elevada entre o comprimento e as dimensões laterais (denominada como razão de aspecto) e é composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente.

Durante uma síntese de polimerização é necessário que cada monômero ou combinação de monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Deste modo, cada monômero deve ser capaz de se ligar com outros dois monômeros no mínimo para que ocorra a reação de polimerização. O número de pontos reativos presentes em cada monômero é chamado de funcionalidade. Assim sendo, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade maior ou igual a dois, conhecido como bifuncionalidade, podendo ser obtida pela presença de grupos funcionais reativos e/ou ligações duplas reativas. Já monômeros que possuem funcionalidade maior ou igual a três são chamadas de polifuncionais, das quais podem originar-se os hidrogéis, pois produzem uma rede tridimensional (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

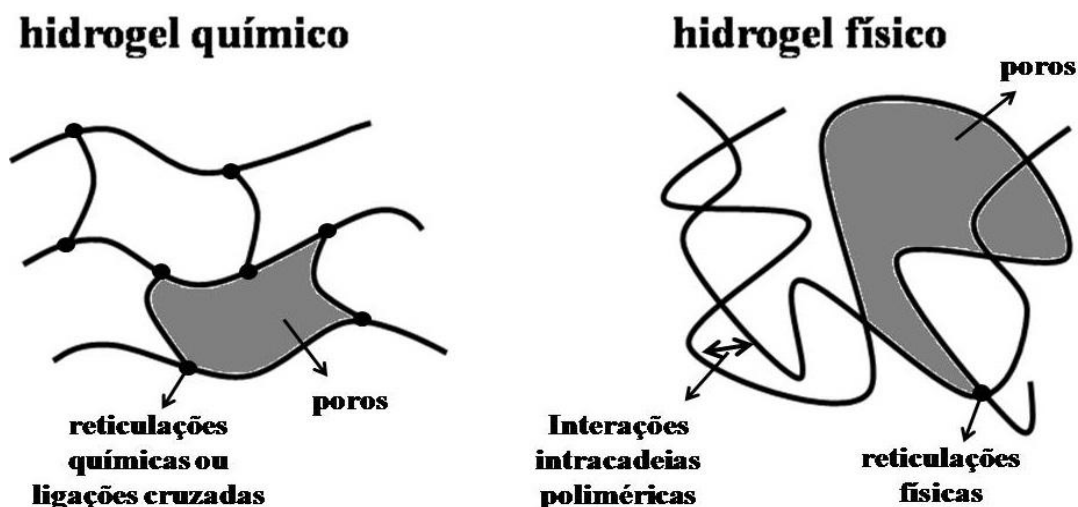
1.2. Hidrogéis

Os hidrogéis começaram a ser pesquisados por Wichterle e Lim na década de 60 com géis a base de poli(metacrilato de hidroxietila), juntamente com o diacrilato de etileno, que originaram as primeiras lentes de contato. Os hidrogéis são materiais constituídos por redes poliméricas hidrofílicas tridimensionais reticuladas ligadas por ligações covalentes e/ou forças eletrostáticas, que são capazes de reter grande quantidade de água e são classificados como insolúveis. A capacidade de absorção do hidrogel depende dos grupos presentes na estrutura polimérica tais como: - OH-, -CONH-, -COOH-, -CONH₂-, -SO₃H-. Com base na natureza química dos grupos laterais, os hidrogéis podem ser classificados como neutros ou iônicos, em que:

- Neutros os grupos laterais possuem cargas nulas (não apresentam efeitos elétricos), ou seja, número de prótons é igual o número de elétrons.
- Iônicos possuem carga elétrica positiva ou negativa (cátion ou ânion), ou seja, grupos laterais que se dissociam, podendo interagir com outros elementos favorecendo ou prejudicando o intumescimento (PEPPAS et al., 2000; ALVES, 2011; BARDAJEE et al., 2014).

Hidrogéis obtidos por reticulações químicas são chamados de permanentes ou químicos, no entanto, suas redes não poderão mais ser dissipadas (quebradas). Já os que são provenientes de interações físicas ligados por ligações de hidrogênio e forças de van de Waals são conhecidos como hidrogéis físicos (Figura 1), e quando expostos a um determinado estímulo externo, como mudança de pH, temperatura ou solução salina, podem ter sua estrutura modificada (AOUADA, 2009).

Figura 1: Estrutura representativa de hidrogéis químico e físico.



Fonte: Próprio autor.

Quando o hidrogel é intumescido, as cadeias sofrem uma expansão, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre as mesmas. Nesse momento as forças osmóticas presentes possibilitam o transporte do solvente para o interior do hidrogel, que é contrabalanceada por uma força elástica retrativa. Assim, quando as duas forças são contrabalanceadas, o hidrogel alcançará o seu estado de equilíbrio de intumescimento (AOUADA, 2009).

Os hidrogéis podem ser naturais (ágar, ácido hialurônico, alginato, quitosana), semi-sintéticos (dextrana reticulada, galactomanana) e sintéticos (poliacrilamida, poli(HEMA), PVC, etc.) (MOURA, 2005). Segundo Peppas et. al., 2000, as redes poliméricas podem ser formadas por homopolímeros (polímero que apresenta apenas um tipo de mero na formação da cadeia polimérica) e copolímeros (polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica).

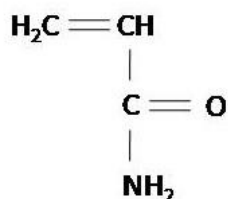
Existem vários relatos na literatura sobre biocompatibilidade, biodegradabilidade, grande capacidade de absorção de água e atoxicidade de hidrogéis. Estas características têm permitido diferentes campos de aplicações do hidrogel, desde biomateriais até o agronegócio. (AOUADA, 2009; GUISEPPI, 2010). Segundo Guiseppi (2010) o hidrogel quando aplicado no campo de biomateriais permite que o mesmo seja utilizado como sistemas de liberação de drogas, lentes de contato, cateteres, curativos para feridas, incluindo biossensores. Azevedo et. al.,

(2002) relataram que a utilização do hidrogel no agronegócio contribui para maior disponibilidade de água, redução da lixiviação de nutrientes e na retenção de água no solo, proporcionando resultados positivos quando as plantas são cultivadas com hidrogel.

1.3. Hidrogéis de poliacrilamida (PAAm)

A PAAm é derivada do monômero acrilamida (Figura 2), de origem sintética, e devido a sua alta hidrofiliabilidade e propriedades mecânicas satisfatórias, têm sido comum a sua aplicação na síntese de hidrogéis. Os hidrogéis a base de poliacrilamida são aplicados em diversas áreas desde a biomédica, farmacêutica e agrícola. Na área agrícola é utilizada para liberação controlada de agrotóxico e também, como condicionador de solo (FERRAZ, 2013).

Figura 2: Estrutura química do monômero acrilamida.



Fonte: Próprio autor.

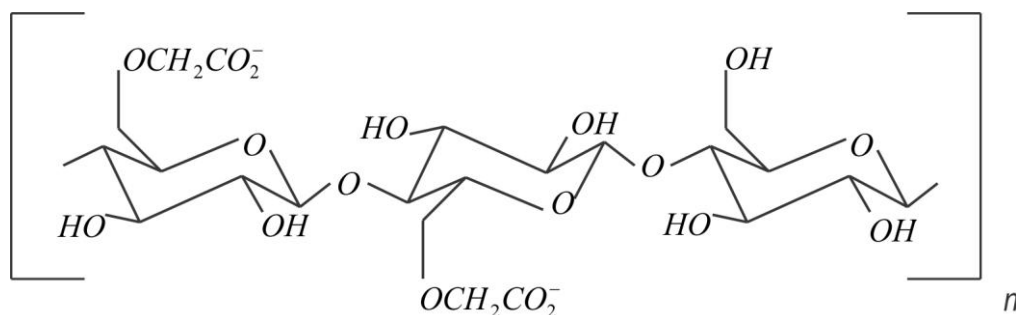
Os hidrogéis depois de intumescidos são dependentes de alguns fatores para se degradarem e iniciarem a liberação de um determinado solvente, tais como: pH, temperatura, pressão e campo elétrico. Por exemplo, é comum a análise de hidrogéis de PAAm em diferentes pHs, o qual se demonstra de acordo com a literatura muito sensível (ALVES, 2011). É importante ressaltar que a PAAm não é degradada biologicamente. No entanto, os raios ultravioletas presentes na radiação solar são capazes de degradá-la ou dissociá-la. A deterioração do polímero pode ser acelerada em meios contendo sais de cálcio, magnésio e ferro e também em solo adubado com fertilizantes (AOUADA, 2009).

1.4. Hidrogéis de carboximetilcelulose (CMC)

Polímeros naturais à base de polissacarídeos, como: celulose, amido e quitosana, vêm sendo utilizados na produção de hidrogéis. Os polissacarídeos podem aumentar a biocompatibilidade, biodegradabilidade e a capacidade de absorção de água de matrizes a base de hidrogéis, bem como diminuir sua toxicidade.

Por sua vez, a celulose é um dos mais abundantes polissacarídeos (biopolímero) renováveis existentes, sendo um material muito promissor, disponível a baixo custo para a preparação de vários polímeros funcionais. A carboximetilcelulose é apresentada na Figura 3, um derivado de celulose, que pode ser facilmente obtido através da reação da celulose com monocloroacetato de sódio. A estrutura da CMC é baseada no polímero de β -(1,4)-D-glucopirranose. Os grupos $\text{CH}_2\text{-COOH}$ sobre a “espinha dorsal” torna a mesma solúvel em água e quimicamente reativa. (FU et al., 2013; FONSECA, 2014).

Figura 3: Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).



Fonte: Próprio autor

Hidrogéis à base de polissacarídeos são obtidos por reticulação das moléculas bifuncionais utilizando derivados de celulose com reticulações, que se ligam covalentemente com diferentes moléculas de polímero em uma rede hidrofílica tridimensional (ABD EL-MOHDY, 2007). Hidrogel baseado em CMC e polivinilpirrolidona (PVP) preparados utilizando raios gama como fonte de iniciação da reticulação. Os resultados mostraram grau de intumescimento satisfatório, assim

como, satisfatória capacidade de retenção de água e considerável liberação lenta de uréia, podendo ser aplicável no ramo da agricultura. (RAAFAT et al., 2012)

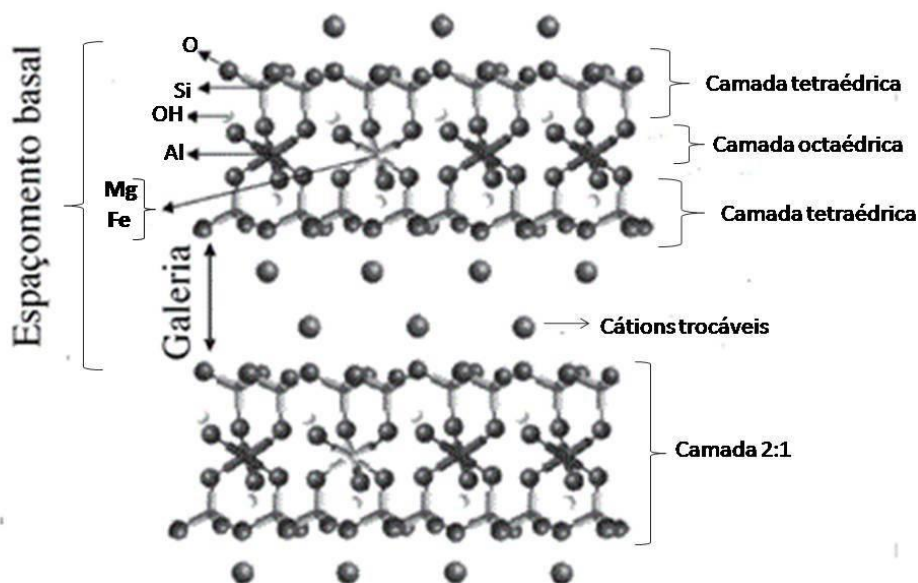
Além disso, a utilização de polímeros naturais, juntamente com polímeros sintéticos como uma matriz para a preparação de hidrogéis pode melhorar o desempenho desses materiais e torná-lo biodegradável. Assim, CMC para a produção de hidrogéis torna-se a aplicação atraente e promissora.

1.5. Hidrogéis com nanoargila

Argilas são materiais inorgânicos, abundantes e de baixo custo. As argilas são partículas do solo que possuem diâmetro inferior à de 2 μm . Diferentes tipos de minerais podem fazer parte de sua constituição, como: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos metálicos. Os filossilicatos são considerados argilominerais, que são de fácil interação com a água e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (MELO, 2010). Dentro das diversas aplicações da nanoargila, a de maior destaque atualmente é na indústria alimentícia, que tem como finalidade melhorar as embalagens dos alimentos, entre outras, propriedades mecânicas e também absorver gases.

Os argilominerais mais utilizados são: as esmectitas, especialmente montmorilonita e saponita, devido às suas capacidades de troca catiônica (AGUZZI et al., 2007). Tais argilominerais possuem estrutura em camadas, constituídas por plaquetas contínuas formada por camadas tetraédricas de silício ou alumínio e oxigênio e plaquetas formadas por cátions que podem ser alumínio, magnésio ou ferro, ligado ao oxigênio que por sua vez se ligam as hidroxilas. Os cátions trocáveis se localizam entre as plaquetas denominadas galeria ou espaçamento interlamelar, como observado na Figura 4.

Figura 4: Estrutura da argila montmorilonita.



Fonte: Adaptado de PAIVA L. B. et al. (2008)

Argilas do tipo montmorilonitas, têm-se à classe das cloisita Na^+ , que são filossilicatos do tipo 2:1. A composição química e a fórmula da montmorilonita proposta é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde o M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a substituição do Al^{+3} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} deixa a cela unitária com cargas negativas. Portanto, o cátion M^+ é que balanceia a carga negativa, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions (COELHO et al.; 2007 e SANTOS, 2011). Segundo Souza Santos (1989) a facilidade de troca de cátions nos argilominerais depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação, além de outros fatores.

Os argilominerais são utilizados também para obtenção de novos compostos e nanocompósitos poliméricos, devido à pequena quantidade de minerais, que é adicionado à matriz do hidrogel (MAISANABA et al., 2015), proporcionando importantes propriedades como: maior resistência mecânica, térmica e à luz ultravioleta (UV), baixa permeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento (ANADÃO et al., 2011).

Dependendo das forças de interações entre a matriz polimérica e as nanocargas de argila, três tipos de estruturas podem ser obtidas:

a) *intercaladas*: quando as cadeias do hidrogel se encontram entre as camadas da argila, sem afetar sua estrutura, porém, aumentando a distância das camadas.

b) *esfoliadas*: quando as camadas da argila estão totalmente dispersas na matriz polimérica.

c) *intercaladas-esfoliadas*: quando se obtém a junção das duas anteriores (Figura 5).

Os nanocompósitos de argila com disposição esfoliada são os que atraem maior interesse, pois, apresentam maiores áreas superficiais aumentando assim, as interações entre o polímero e a argila (ANADÃO et al., 2011; FU e QUTUBUDDIN, 2001).

Figura 5: Ilustração esquemática dos três tipos de nanocompósitos polímero/argila.



Fonte: Adaptado de ANADÃO et al., 2011.

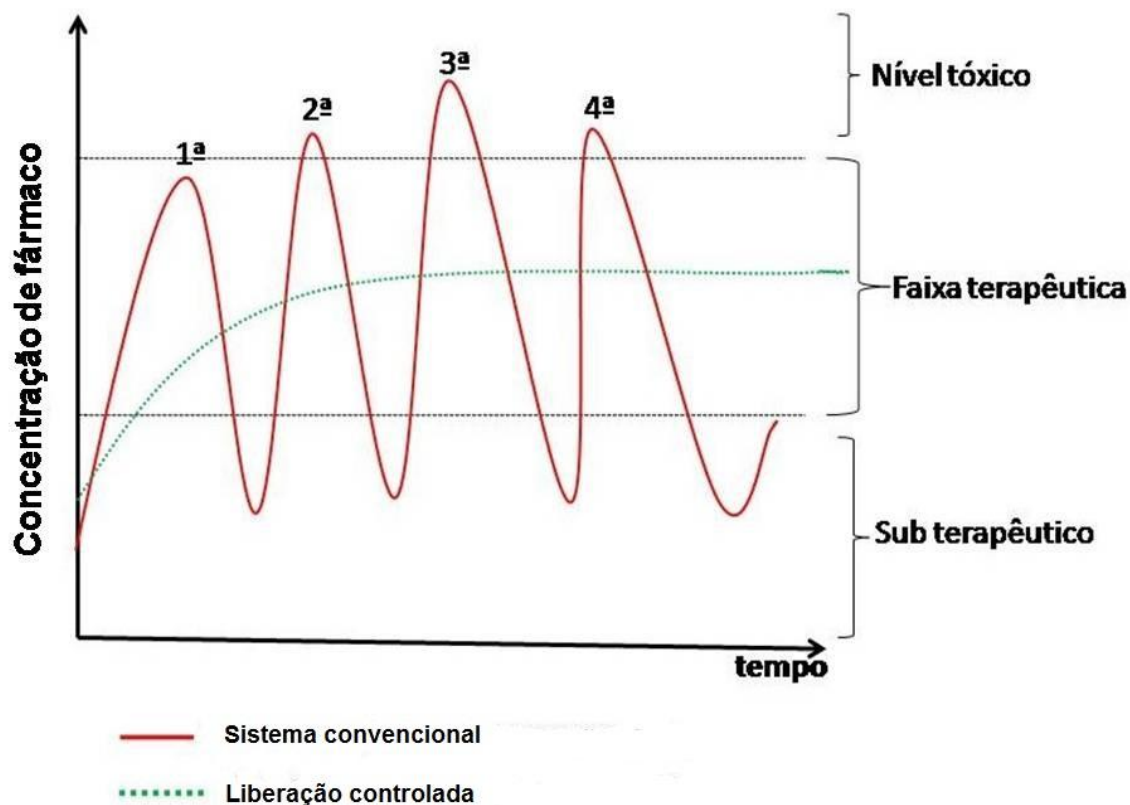
Nanocompósitos de hidrogéis modificados com argilominerais vêm sendo estudados para diversas aplicações, atraindo grande atenção para a agricultura e horticultura, devido a sua alta retenção de água, assim como, a sorção e liberação controlada de agrotóxicos (LI et al., 2009). Nanocompósito sintetizado com poli(acrilamida), poli(ácido acrílico) e nanoargila para a aplicação na agricultura a fim de desenvolver um produto sustentável, proporcionou excelente capacidade de retenção de água demonstrando ser um produto promissor para fins agrícolas (VUNDAVALLI et al., 2015)

Rashidzadeh e Olad (2014) sintetizaram nanocompósitos a base de alginato de sódio, ácido acrílico, poliacrilamida e argila montmorilonita via polimerização radical livre. Os resultados mostraram que a quantidade de argila e o tipo de agente de reticulação influenciam na absorção de água, assim como o pH e a concentração de sal na solução. Os autores concluíram que o nanocompósito sintetizado tem excelente perfil de liberação lenta e uma boa capacidade de retenção de água. Em outro estudo, foi demonstrado que hidrogéis sintetizados com metilcelulose e argilomineral aumentam significativamente o tempo de liberação de nutrientes e melhoram a disponibilidade de água (BORTOLIN 2014), assim as aplicações de nanoargilas em matrizes poliméricas apresentaram boas características e são uma grande promessa para o futuro.

1.6. Liberação controlada

A utilização de doses elevadas de fármacos levou os pesquisadores a estudar um sistema de liberação controlada com o objetivo de minimizar custos e efeitos colaterais no organismo humano. As propriedades de liberação controlada atualmente vêm sendo melhoradas com pesquisas e aplicações de biomateriais. O objetivo do sistema de liberação controlada é manter a concentração da droga entre dois níveis conhecidos como nível subterapêutico e nível tóxico por um longo período de tempo, utilizando uma única dosagem. Por outro lado, na aplicação convencional, a concentração de cada droga possui uma faixa terapêutica em que acima é tóxica (nível tóxico) e abaixo é ineficaz (nível subterapêutico). Tendo sua faixa terapêutica dependendo da frequência de aplicação, pode ser um fator problemático quando a sua dose estiver próxima a dose tóxica (AZEVEDO, 2005; AOUADA, 2009). Na Figura 6, pode se observar a diferença da concentração de fármaco em função do tempo, entre sistemas convencionais e de liberação controlada.

Figura 6: Concentração de liberação de drogas em sistema convencional e sistema de liberação controlada.



Fonte: Adaptado de Aouada, 2009.

Dentro das diversas pesquisas realizadas para o sistema de liberação controlada de fármaco, os hidrogéis vêm se destacando como uma opção promissora. Eles permitem que moléculas de diferentes tamanhos possam difundir para dentro e para fora do hidrogel, além de possuir excelente biocompatibilidade, alta hidrofiliabilidade e propriedades mecânicas semelhantes às dos tecidos humanos. Baseados nestes princípios estão sendo utilizados em sistemas de administração de drogas via oral, nasal, entre outros (ZHONG et al., 2015).

Os hidrogéis aplicados na agricultura seguem os mesmos princípios dos hidrogéis de liberação controlada de drogas, ambos possuem mecanismos de liberação semelhantes. No entanto quando aplicado na agricultura os hidrogéis devem proporcionar biodegradabilidade, boa disponibilidade de água e insumos no

solo, que são fatores fundamentais para o desenvolvimento, alta produtividade e qualidade da planta (AOUADA, 2009).

1.7. Aplicação de hidrogel como condicionador de solo

O uso e aplicação dos hidrogéis para fins agrícolas ganharam destaque a partir dos anos 80, como condicionador de solo e especialmente como um produto que tem a capacidade de reter e disponibilizar água para diversas culturas de plantas (tanto no plantio como na semeadura) além de aumentar a capacidade de armazenamento de água no solo, permitindo assim, a utilização mais essencial dos recursos do solo e da água (AZEVEDO et al., 2002; AOUADA, 2009). Harbi et al., (1999), pesquisaram o efeito de polímero hidrorretentor sobre o crescimento de mudas de pepinos (*Cucumis sativus* L.) nas seguintes concentrações 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 %. O polímero hidrorretentor foi misturado moderadamente com calcário e solo arenoso. Notou-se que a capacidade de retenção de água no solo aumenta com o aumento das porcentagens da concentração do polímero hidrorretentor e um maior crescimento vegetativo expresso pelo número de folhas da parte aérea e um ganho em massa fresca e seca. Guilherme, (2006) relatou que o hidrogel superabsorvente incorporado ao solo, ajuda na retenção da umidade e quando aplicado em solos mais secos apresenta bons resultados na germinação e sobrevivência de mudas de repolho e no crescimento de milho, proporcionando um rendimento de 10 % nas mudas de repolho produzidas com hidrogel.

Hafle et al., (2007), investigaram os efeitos do polímero hidrorretentor, como condicionador de solo, na produção de mudas de maracujá doce. Diferentes tratamentos com cinco doses de hidrogéis foram analisados (0; 1,5; 3; 4; 5 e 6 g L⁻¹ de Ecogel VEG). Os resultados mostraram que doses elevadas do polímero hidrorretentor causaram efeitos negativos e que doses próximas de 5 g.L⁻¹ mostraram-se mais eficazes com maior ganho de enraizamento, de massa seca da parte aérea, maior comprimento da parte aérea e um maior número de folhas por mudas de maracujá doce.

Thomas, (2008), acompanhou o efeito do hidrogel (copolímero aniônico de acrilamida e acrilato de potássio) aplicado na raiz das mudas de *Eucalyptus pilularis* e *Corymbia citriodora* por imersão numa solução totalmente hidratada (2,5 g.L⁻¹) de

hidrogel antes do plantio das mudas. As mudas tratadas com hidrogel tiveram a maior sobrevivência, pois a presença do hidrogel proporcionou maior disponibilidade de água extra para as mudas e ajudou a promover um maior contato entre as raízes e o solo. Saad et al., (2009), estudaram o uso do hidrogel no estresse hídrico pós-plantio de *Eucalyptus urograndis* em dois solos diferentes: argiloso e arenoso. Constatou que em solo argiloso as plantas apresentaram estresse hídrico em um período de 14 e 20 dias sem e com hidrogel, respectivamente. Enquanto, no solo arenoso, as plantas apresentaram estresse hídrico em 29 e 34 dias sem e com hidrogel, respectivamente. De acordo com o autor a disponibilidade de água é maior em solo arenoso, portanto, a planta necessita de menor esforço para a absorção de água, garantido que os sintomas de estresse hídrico fossem retardados. Vale ressaltar, que em ambos os solos o hidrogel aumenta significativamente o tempo de estresse hídrico das mudas.

Em 2008, Koupai et al., estudaram a aplicação do hidrogel como retentor de água. Para tanto diferentes concentrações de hidrogéis foram adicionadas a um solo de textura grosseira (considerado arenoso), sendo que os resultados mostraram um aumento na retenção de água no solo de 2,3 vezes maior que o solo utilizado como controle.

Dranski et al., (2013), analisaram a sobrevivência e crescimento de pinhão-mansão em função de dois diferentes métodos de aplicação de hidrogel: a imersão do sistema radicular em hidrogel previamente hidratado e aplicação de 0,5 L de hidrogel diretamente na cova. Após três meses do plantio, as análises revelaram efeitos positivos do uso do hidrogel em ambos os métodos, destacando-se a aplicação direta na cova com uma maior porcentagem de sobrevivência das mudas, maior desenvoltura na altura e no diâmetro do caule de pinhão-mansão. Observou-se também em ambos os métodos de aplicação um ganho de enraizamento após três meses do plantio de pinhão-mansão devido à maior disponibilidade de água gradativa referente à presença do hidrogel.

Yang et al., (2014), avaliaram a influência do hidrogel sobre a retenção de água em solo arenoso e a germinação de sementes de gramíneas em três diferentes concentrações de hidrogéis 0,15; 0,3 e 0,45 %. A adição do hidrogel produziu um aumento significativo da retenção de água em comparação com os controles. Além

disso, a germinação das sementes foi significativamente maior em solos alterados com hidrogel do que em solo sem o hidrogel.

Segundo Monteiro (2014), o hidrogel usado como condicionador de solo, contribui para a retenção de umidade no solo e no fornecimento de água às plantas, especialmente em déficit hídrico como em climas áridos e semi-áridos, facilitando a sobrevivência e desenvolvimento de espécies vegetativas e promovendo a recuperação de áreas degradadas.

1.8. Aplicação do hidrogel como condicionador de substrato

A produção de mudas é uma das etapas mais importantes para aumentar a produtividade de diversas culturas. Um dos fatores relacionados é atribuído ao uso de substratos de qualidade. Entende-se por substrato qualquer material que é usado com a finalidade de servir de base para o desenvolvimento inicial de uma determinada planta. Segundo Smiderle, et. al., (2001), o substrato deve garantir por meio de sua fase sólida a manutenção mecânica do sistema radicular da planta, o suprimento de água e nutrientes pela fase líquida e oxigênio e transporte de dióxido de carbono entre as raízes e o ar externo pela fase gasosa. Portanto, um bom substrato deve possuir características físicas, químicas e biológicas que proporcione condições adequadas à germinação, emergência e desenvolvimento da muda em formação. Porém, a melhoria das qualidades físicas, químicas e biológicas dos substratos tem se tornado uma busca constante de pesquisadores e produtores. (HAFLE, et. al., 2007; TRANI, et. al., 2007; SMIDERLE, et. al., 2001).

A incorporação de hidrogel no substrato tem como objetivo garantir uma alta taxa de enraizamento, com consequente melhor qualidade das mudas e melhor disponibilidade de água permitindo reduzir a quantidade usada durante o processo de produção das mudas (FONTENO e BILDERBACK, 1993). Dessa forma, Azevedo (2014) estudou a incorporação de polímero hidrorretentor incorporado ao substrato na produção de mudas de três clones de eucalipto (AEC 0144, GG100 e VM01). Os resultados mostraram uma produção de mudas de melhor qualidade, além de apresentar um benefício na redução de 25 % da lâmina de irrigação, proporcionando um menor consumo de água e de energia.

O uso de um hidrogel comercial (Hydroplan-EB) adicionado ao substrato (Bioterra) proporcionou um melhor desenvolvimento das mudas de pimentão devido

à maior disponibilidade de água o que acarretou em um aumento da massa seca da parte aérea e de um maior número de folhas (MARQUES e BARTOS, 2010). A adição de hidrogel no substrato de cultivo, juntamente com uma solução de fertilizante para o cultivar de tomate e alface observou um crescimento das raízes com o aumento das doses do polímero e na cultura de azaléia o hidrogel incorporado com o substrato, elevou sua capacidade de armazenamento de água, sendo que a maioria desta água está armazenada no hidrogel, contribuindo assim, para uma maior uniformidade de água disponível para as plantas, além de contribuir com a diminuição da frequência de irrigações, proporcionando um melhor custo benéfico (AZEVEDO, et. al., 2002).

1.9. Ação do hidrogel na liberação controlada de insumos agrícolas

Fertilizantes e água são dois fatores importantes que contribuem para o crescimento vegetativo, aumento da produtividade e qualidade final da planta. Segundo Liu et al., (2012) apenas 15-63 % do nitrogênio e 5-31 % do fósforo aplicados são absorvidos pelas mudas, dependendo da espécie a ser cultivada. Portanto a perda de nutrientes para a atmosfera via evaporação e/ou ciclo do nitrogênio e por lixiviação é considerada elevada, causando sérios danos ambientais e altos custo da produção. O uso do hidrogel pode atuar como um sistema de liberação controlada, possibilitando uma maior absorção de alguns nutrientes, prolongando a sua dissolução. Neste trabalho, os autores utilizaram um hidrogel comercial aplicado com fertilizante para o plantio de *Pinus pinaster* e observaram um acúmulo de 9,31 % de nitrogênio e 10,44 % de potássio, após 7 dias do plantio da muda e um ganho de massa seca, assim como aumento do crescimento da planta em um curto intervalo de tempo.

Liu e Wu (2008) produziram um revestimento de quitosana e poli(ácido acrílico-co-acrilamida) sobre o fertilizante NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), no qual estudaram o comportamento de liberação lenta de nutrientes no solo. As análises mostraram que a liberação de NPK durante 30 dias apresentou uma taxa de liberação de 75 %. Mostrando ser um produto promissor para a aplicação na agricultura.

Bernardi et al., (2011) estudaram o efeito da aplicação de hidrogel para diferentes doses de adubação incorporado no substrato para a produção de mudas de *Corymbia citriodora* (eucalipto cheiroso). As doses de adubação variaram de 0,6 a 3 g L⁻¹ de substrato, mais a adição do hidrogel (6 g L⁻¹). Após 126 dias de pesquisa, observou-se efeito positivo para a altura, diâmetro do caule e razão altura da parte aérea/diâmetro de caule das mudas de eucalipto cheiroso e o uso do hidrogel gerou uma redução em pelo menos 20 % da adubação convencional.

Wang et al., (2014) estudaram a adsorção da amônia e a liberação controlada de nitrogênio, através de um hidrogel nanocompósito, preparado com carboximetilquitosana (CMCS) biodegradável e um de seus derivados e a paligorsquite como nanocarga. Os resultados indicaram que o hidrogel carregado com um teor de 13,2 % de nitrogênio, exibe uma liberação no solo durante 10 dias de análise de 60 % e um equilíbrio de adsorção de amônia pode ser alcançado dentro de 12 min, com a capacidade de adsorção de 237,6 mg g⁻¹. Estes resultados sugerem que o hidrogel composto pode ser utilizado na agricultura como fertilizante de liberação controlada para aumentar a fertilidade do solo.

1.10. Degradação dos hidrogéis depositados ao solo

A importância do uso de hidrogéis biodegradáveis aplicado ao solo como veículos carregadores em sistemas de liberação controlada contribui para a diminuição do custo e no controle da poluição ambiental, devido as suas propriedades como alta absorção de água em um curto intervalo de tempo, liberação lenta de água e insumos agrícolas, atoxidade e biodegradabilidade (AOUADA, 2009). Segundo Azevedo et al. (2002), hidrogéis a base de poliacrilamida não são degradados biologicamente. Porém, uma vez aplicado no solo sofrem uma paulatina degradação ou dissociação por ação do cultivo e dos raios ultravioletas do sol. No entanto, o mesmo autor relata que não existe nenhum problema relacionado à toxicidade residual da degradação do hidrogel no solo, pois os produtos finais da degradação dos hidrogéis são: dióxido de carbono, água e amoníaco.

Pieve et al., (2013) observam um maior crescimento da parte aérea da planta quando aplicado o polímero em cova lateral devido a menor degradação do hidrogel com relação aos hidrogéis aplicados diretamente a cova do plantio e após

476 dias de análise o hidrogel não influencia mais no crescimento das mudas dos cafeeiros. Segundo James e Richards, (1986), a degradação do polímero hidrorretentor é acelerada quando em contato com soluções de sais de Ca, Mg e Fe, porém a degradação pode acontecer com excesso de adubação de fertilizante.

Savi et al., (2014) observaram que após 5 meses de análises do hidrogel comercial da marca STOCKSORB 660 incorporado ao substrato para desenvolver o telhado verde no plantio da *Salvia officinallis*, houve uma perda na retenção de água, podendo ser causada pela exposição do hidrogel a altas temperaturas, exposição a UV, ciclos de umedecimento/secagem e atividades microbiana que pode causar degradação das cadeias poliméricas.

Por tudo discutido, é notório que o uso de hidrogel pode melhorar as propriedades físico-químicas do solo. Portanto, seu uso certamente contribuirá para melhoria também das propriedades de um determinado cultivo em contato. Logo, seu uso seja como condicionante de solo ou veículo carreador em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas é uma vertente extremamente promissora e ainda muito pouca explorada atualmente, seja no cenário nacional ou internacional.

2. JUSTIFICATIVA

Um dos principais destaques dos setores econômicos do Brasil é o agronegócio, durante os últimos anos esse vem sendo uma referência mundial. O cultivo excessivo e a busca por qualidade na produção fazem com que o país desenvolva novas técnicas com a finalidade de melhorar o seu produto final e minimizar o custo de produção, visando à preservação do meio ambiente. Pesquisas relacionadas à eficiência do hidrogel para fins agrícolas são uma vertente promissora, pois tem uma alta capacidade de reter e disponibilizar água para os cultivos agrícolas, aumenta a capacidade de armazenamento de água no solo, tem uma boa capacidade de liberação controlada de insumos agrícolas, além de ser biodegradável minimizando assim os impactos ambientais. O contexto descrito motivou o desenvolvimento de um novo hidrogel biodegradável para fins agrícolas e testá-lo em um determinado cultivo a fim de melhorar a qualidade na produção, minimizar custos e contaminação ambiental.

3. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é sintetizar e avaliar as propriedades físico-químicas de hidrogéis nanoestruturados com nanocargas de argila, incorporá-los ao substrato e avaliar a germinação e desenvolvimento de um determinado cultivo.

3.1. Objetivos específicos

- Sintetizar hidrogéis nanoestruturados biodegradáveis baseados no polissacarídeo CMC, nanoargila, acrilamida (AAm) e metilenobisacrilamida (MBAAm).
- Avaliar o grau de intumescimento (Q), perda de água e o comportamento cinético dos hidrogéis contendo diferentes concentrações de nanoargila em água destilada e soluções salinas.
- Caracterizar esses materiais através de propriedades térmicas, espectroscópicas e morfológicas.
- Estudar a incorporação dos hidrogéis no substrato com a intenção de melhorar a germinação e desenvolvimento da muda de alface.

4. PARTE EXPERIMENTAL

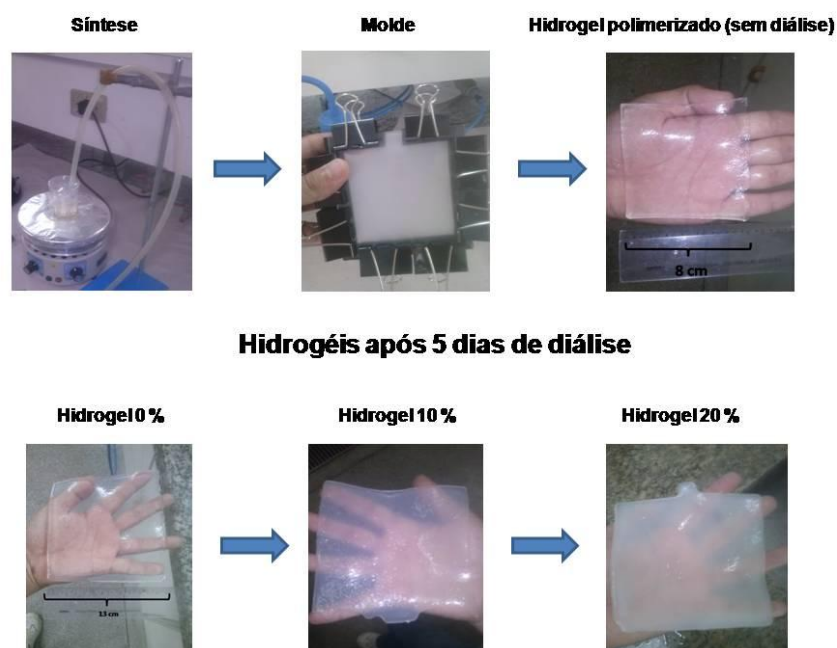
A parte experimental neste trabalho foi dividida em 2 etapas: na primeira, síntese e caracterizações dos nanocompósitos de poli(acrilamida) (PAAm), carboximetilcelulose (CMC) e nanoargila. Na segunda, após a preparação dos hidrogéis nanoestruturados e as devidas caracterizações, os mesmos foram aplicados na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*).

4.1. Primeira etapa: Síntese de hidrogel constituído por PAAm, CMC e nanoargila.

Hidrogéis de PAAm, CMC e nanoargila foram obtidos por meio de polimerização via radical livre. As concentrações dos reagentes utilizadas foram estabelecidas pelo nosso grupo de pesquisa lotado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP). Os hidrogéis foram preparados com 1,8 g de AAm (6 % m/v), 0,3 g de CMC (1 %

m/v) e diferentes concentrações de nanoargila: 0; 10 e 20 %. Para a obtenção do hidrogel foram adicionados em 27 mL de água destilada o polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC), o monômero acrilamida (AAm), e quantidades de nanoargila (cloisita Na⁺) relacionadas a AAm e CMC, e 0,078g do agente de reticulação metilenobisacrilamida (MBAAm). Em seguida, adicionou-se 1,0 mL da solução de N, N, N',N' - tetrametilenodiamida (TEMED) (0,2 mol/L). A fim de obter uma melhor polimerização, gás nitrogênio (N₂) foi borbulhado na solução por 20 minutos com a finalidade de desoxigenação e por fim foi adicionado 2 mL de uma solução preparada com 0,025g de persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) como iniciador (AOUADA, 2009; BORTOLIN, 2014). A solução obtida foi transferida para um molde de duas placas de acrílico (10/10 cm) separadas por um espaçador de borracha (0,5 cm). A solução permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas, a fim de se obter a total polimerização. Após a polimerização, os hidrogéis foram purificados com água destilada durante 5 dias, sendo que a água foi trocada a cada 24 horas. Nesse processo, reagentes que não foram polimerizados e que não participaram da reação são eliminados (Figura 7).

Figura 7: Esquema ilustrativo da obtenção do hidrogel.



Fonte: Próprio autor.

4.1.1. Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-x foi utilizada para caracterizar e avaliar as conformações das plaquetas de nanoargila presentes na matriz do hidrogel. Os espectros de difração de raios-x foram obtidos num difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com fonte de raios-x de Cu; $\lambda = 0,154$ nm; voltagem = 30 kV; corrente = 40 mA; intervalo de $4 - 50^\circ$ e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. Utilizaram-se amostras de nanoargila, hidrogel puro e nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila pulverizadas.

O espaçamento interplanar (d) das amostras foi determinado pela lei de Bragg, apresentada pela equação a seguir:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

onde n = número inteiros, λ = comprimento de onda da radiação incidente, θ = ângulo de incidência.

4.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de FTIR é uma técnica espectroscópica mais utilizada na identificação dos diferentes grupos que constitui um determinado material. Este tipo de análise baseia-se nas ligações químicas de um dado material, onde as elongação e rotação correspondem a níveis energéticos específicos de cada molécula. Portanto, o FTIR foi escolhido para caracterizar e identificar a formação do hidrogel, assim como possível incorporação da nanoargila no nanocompósito e interações dos constituintes.

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando o espectrômetro Nicolet-NEXUS 670. Os hidrogéis (PAAm e CMC) e os hidrogéis nanoestruturados com nanoargila (10 e 20 %) foram secas em estufas a 35°C e em seguida foram triturados, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados para obter o formato de pastilha (TANG et al., 2007, MOHSEN et al., 2015). Os espectros de

FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras entre as regiões espectrais de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras do hidrogel de PAAm com CMC e dos hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila, foram intumescidas em água destilada até o equilíbrio e submersas em nitrogênio líquido. Em seguida, as amostras foram liofilizadas durante 24 horas, com temperatura de aproximadamente $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ e por fim, as amostras foram depositadas em um porta amostra e recobertas com uma fina camada de ouro. As micrografias das amostras analisadas foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO/LS15, com tensão de aceleração 20 kV.

4.1.4. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para a identificação dos elementos químicos das amostras de nanoargila, do hidrogel de PAAm e CMC e dos nanocompósitos de PAAm, CMC e nanoargila (10 e 20 %). Utilizou-se um espectroscópio de energia dispersiva de raios-X Oxford Instruments, modelo Inca X-act com resolução de 100 eV.

4.1.5. Análise térmica

As propriedades térmicas dos hidrogéis de PAAm com CMC e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila foram investigadas utilizando análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial. As curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferencial foram obtidas por meio do equipamento TA Instruments TGA Q-500. Foram utilizadas aproximadamente 8 mg de amostra e depositado em um porta amostra de platina em seguida foram aquecidas até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com vazões de gás nitrogênio na balança de 40 mL/min e na amostra de 60 mL/min.

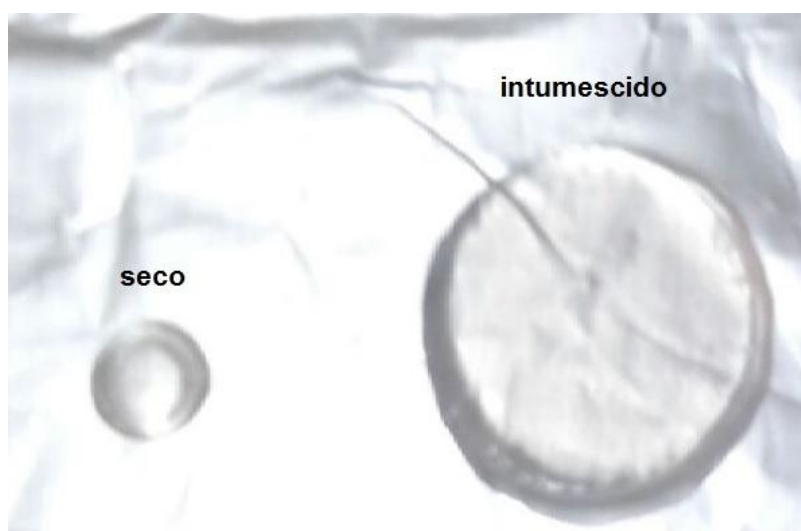
4.1.6. Grau de intumescimento (Q)

A capacidade de absorção dos hidrogéis foi investigada a partir de medidas de grau de intumescimento em água destilada. Dada a equação o grau de intumescimento (Q) foi calculado através da massa do hidrogel intumescido (M_t) pela massa do hidrogel seco (M_s).

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad (2)$$

Para determinação de Q, os hidrogéis foram cortados em forma cilíndrica e secos em estufa com temperatura controlada de 30 °C. Após essa etapa, os mesmos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 20 mL de água destilada (Figura 8). Para cada medida, o hidrogel foi retirado do meio de intumescimento, sendo que sua superfície foi suavemente seca com papel para remover o excesso de água e em seguida pesado para obtenção da massa em tempos pré-determinados.

Figura 8: Imagem do hidrogel seco e intumescido.



Fonte: Próprio autor.

4.1.7. Grau de intumescimento em soluções salinas

O grau de intumescimento dos hidrogéis nanoestruturados com diferentes concentrações de nanoargila também foram avaliados em soluções salinas. Foram preparadas soluções de NaCl (0,025; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mol/L), CaCl₂ (0,15 mol/L) e AlCl₃ (0,15 mol/L), o procedimento experimental utilizado foi o mesmo utilizado no grau de intumescimento em água destilada.

4.1.8. Perda de água

O hidrogel foi intumescido em água destilada até o estado de equilíbrio. Em seguida, foi retirado da água, cortado em forma cilíndrica utilizando um molde constituído de aço inox com diâmetro de 2,6 cm e seco em estufa em temperatura controlada de 30 °C. Durante as primeiras 9 horas, a variação da massa das amostras foi analisada a cada 1 hora. Após este período, a massa foi pesada em períodos de tempos maiores. Os resultados das análises de perda de água foram obtidos por meio da equação apresentada:

$$\text{perda de água} = \frac{M_{eq} - M_t}{M_{eq}} \times 100 \quad (3)$$

onde M_{eq} é a massa do hidrogel intumescido em equilíbrio e M_t é a massa do hidrogel após um determinado tempo em estufa (AOUADA, 2005).

4.1.9. Parâmetros cinéticos

Os estudos dos parâmetros cinéticos dos hidrogéis de PAAm, CMC e argila cloisita-Na⁺, consistiram no processo de intumescimento envolvendo o mecanismo de absorção de água destilada e de diferentes concentrações de soluções salinas. Tais parâmetros foram calculados por meio da equação (RITGER e PEPPAS 1987).

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k \cdot t^n \quad (4)$$

onde M_t representa a massa do hidrogel intumescida no tempo t e M_{eq} é massa do hidrogel intumescida no equilíbrio. O t é o tempo, k é conhecida como constante de difusão e n é o expoente difusional, que fornecem informações sobre o tipo de mecanismo de difusão.

A equação acima pode ser aplicada na parte linear do gráfico de M_t/M_{eq} vs t em sua forma logarítmica. Portanto, o valor do expoente difusional n é obtido a partir do coeficiente angular e o valor da constante de difusão k é obtido a partir da exponencial do coeficiente linear.

O estudo de difusão da água e soluções salinas para o interior da matriz dos hidrogéis foi realizado através das análises dos valores do coeficiente de difusão (D), obtidos por meio da equação:

$$D = \pi \cdot r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

onde D é dado em cm^2/h e r é o raio do hidrogel seco (cm). Para cada ensaio (realizado em triplicata), o valor de r foi medido antes de se iniciarem os experimentos (AOUADA, 2009).

4.2. Segunda etapa: Aplicação do hidrogel de AAm e CMC na germinação de semente de alface (*Lactuca sativa*)

O experimento foi conduzido em Ilha Solteira (SP), na área externa do laboratório de química do DFQ-UNESP, no período de 25 de maio a 13 de junho de 2015. Após a semeadura com as primeiras plantas germinadas, a bandeja de poliestireno foi colocada ao sol em um período de 10 horas (07h30min às 17h30min) (Figura 9). A partir das 17h30min a bandeja foi recolhida e acondicionada no interior do laboratório. Isto se procedeu durante 20 dias.

Figura 9: Imagem do experimento colocado ao sol.



Fonte: Próprio autor.

Para o estudo da produção de muda foi utilizada semente comercial de alface (*Lactuca sativa*) devido a sua rápida germinação e fragilidade, com pureza de 100 % e com porcentagem de germinação de 98 %. O substrato utilizado foi o Bioplant, composto por: casca de pinus, esterco, serragem, fibra de coco, vermiculita, casca de arroz, cinza, gesso agrícola, carbonato de cálcio, magnésio, termofosfato magnésiano (yoorin) e aditivos (fertilizantes) (dados fornecidos pelo fabricante). Este substrato, de acordo com o fabricante, apresenta densidade de 260 kg/m³, pH de 6,2 ($\pm$ 0,5) e capacidade de retenção de água de 55 % (Figura 10). Foi utilizada uma bandeja de poliestireno com 200 células. O hidrogel foi sintetizado com poliácridamida (PAAm) e carboximetilcelulose (CMC).

Figura 10: Substrato utilizado para aplicação do hidrogel e germinação da alface (*Lactuca sativa*).



Fonte: Próprio autor.

Antes do preenchimento da bandeja de poliestireno, o substrato foi seco em estufa a 60 °C por no mínimo 24 horas. Após o hidrogel ser sintetizado e purificado em água destilada durante 5 dias, o mesmo foi triturado e seco em estufa a 40 °C (Figura 11). Em seguida diferentes doses de hidrogel (0 % controle; 0,125 %; 1 %; 2 %; 3 % e 5 % em relação ao substrato) foram previamente intumescidos em 250 mL de água destilada e incorporados em 15 g de substrato seco.

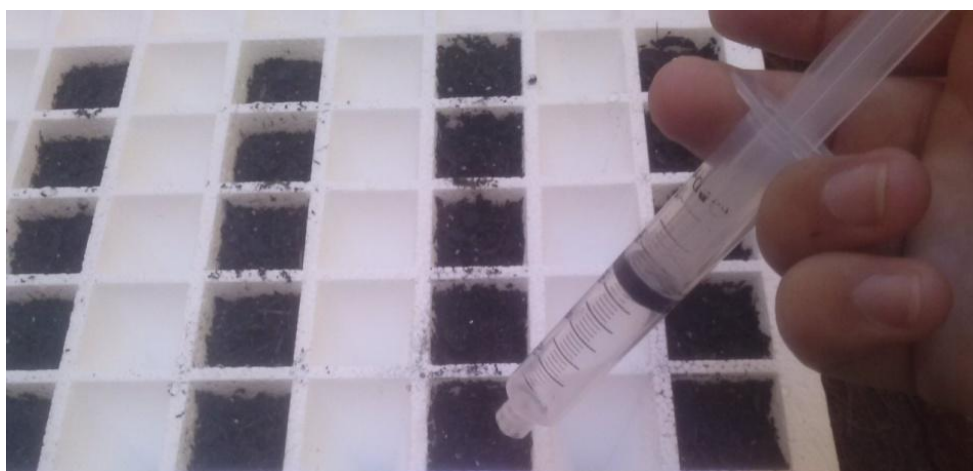
Figura 11: Hidrogel sintetizado com PAAm e CMC, triturado e seco.



Fonte: Próprio autor.

A irrigação das mudas foi efetuada uma vez ao dia (08h00min), utilizando 10 mL de água destilada por célula (Figura 12). As mudas permaneceram durante um período de 20 dias ao sol. O experimento foi conduzido com um delineamento inteiramente casualizado, com 6 tratamentos e 5 repetições para cada tratamento. Em cada tratamento foi semeada uma semente com profundidade de 1 cm, totalizando 30 sementes.

Figura 12: Método de irrigação das mudas de alface.



Fonte: Próprio autor.

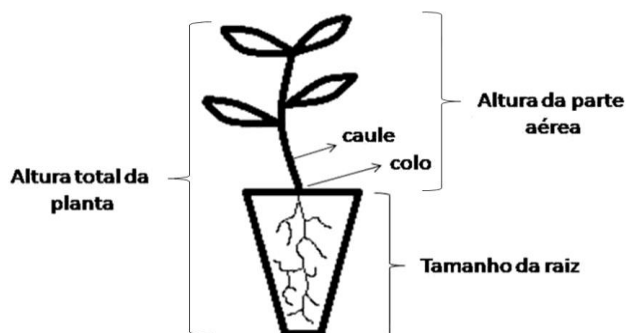
4.2.1. Parâmetros avaliados

A qualidade das mudas submetidas a diferentes dosagens de hidrogel incorporado ao substrato foi avaliada depois de 20 dias após a germinação, através dos parâmetros: altura total da planta; diâmetro do caule; número de folhas; comprimento da parte aérea (do colo até a última folha) e da raiz (do colo até a última raiz); massa fresca e massa seca total; porcentagem de germinação e índice de velocidade de germinação.

O diâmetro do caule na altura do substrato foi medido com auxílio de um paquímetro digital, da marca Mitutoyo, com precisão de 0,001 mm. O comprimento da parte aérea foi obtido com auxílio de uma régua graduada, medindo-se desde o colo da muda até a última folha. Em seguida o substrato foi retirado do sistema radicular com auxílio de água destilada e determinado a altura total da planta com uma régua graduada, a partir da última folha da planta até o fim da última raiz

emitida. O comprimento do sistema radicular também foi medido com auxílio de uma régua, medindo-se do colo da muda até o fim da última raiz emitida (Figura 13). A massa fresca foi obtida com a pesagem da muda em balança analítica, e posteriormente a secagem da mesma em estufa a 60 °C em temperatura controlada, até a obtenção da massa seca (constante) e novamente a pesagem do material em balança analítica.

Figura 13: Figura demonstrativa dos parâmetros analisados da estrutura do corpo vegetal.



Fonte: Próprio autor.

A porcentagem de germinação, depois de 23 dias após a semeadura, foi quantificada através da equação:

$$Gp = \frac{Ng}{Ns} . 100 \quad (6)$$

onde Gp é porcentagem de germinação; Ng é o número de plantas germinadas e Ns é o número de sementes semeadas.

O índice de velocidade de germinação (equação 7) foi calculado segundo a fórmula proposta por Maguirre (1962). A primeira contagem das plantas normais foi realizada após três dias e a contagem final aos sete dias. As avaliações foram diárias até o 7º dia após a semeadura.

$$IVG = \frac{G1}{N1} + \frac{G2}{N2} + \frac{G3}{N3} + \frac{Gn}{Nn} \quad (7)$$

Na equação 7, IVG é o índice de velocidade de germinação; G é o número de plantas emergidas de cada dia e N é número de dias de semeadura até a respectiva contagem.

4.3. Aplicação do nanocompósito contendo diferentes concentrações de nanoargila na germinação de alface

A metodologia utilizada foi à mesma da primeira aplicação descrita no item 4.2, sendo realizada no período de 29 de junho a 18 de julho de 2015, sofrendo algumas alterações a fim de testar hidrogéis com diferentes concentrações de nanoargila para melhorar a qualidade e germinação das mudas, sendo que estas alterações consistem na aplicação de 5 % de nanocompósitos incorporado ao substrato, sintetizados com diferentes concentrações de nanoargila (0, 10 e 20 %). O experimento também foi conduzido com um delineamento inteiramente casualizado, com 4 tratamentos e 10 repetições para cada tratamento. Os parâmetros foram os mesmos utilizados na primeira aplicação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterizações dos nanocompósitos de poliacrilamida (PAAAm), carboximetilcelulose (CMC) e nanoargila (cloisita Na⁺)

5.1.1. Difração de Raios-x (DRX)

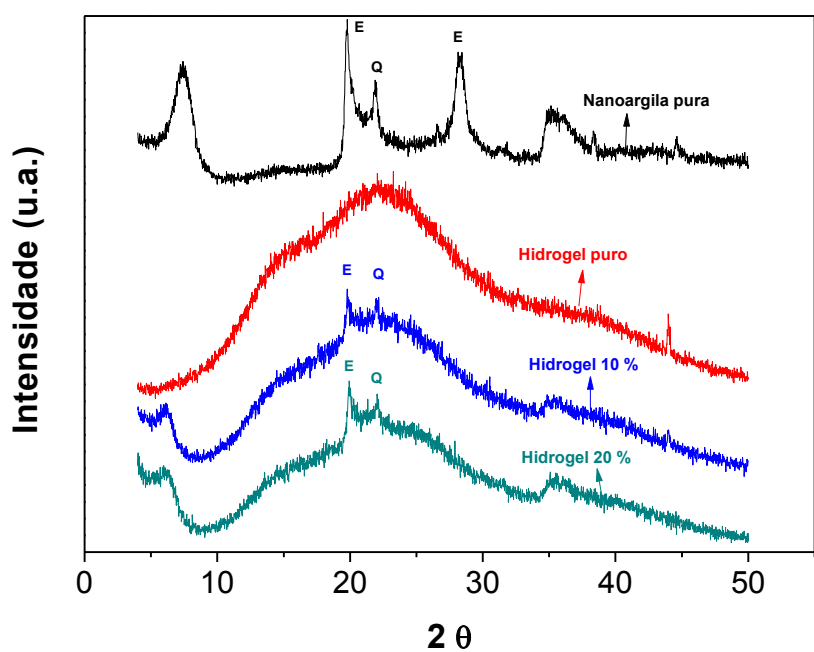
A técnica de difração de raios-x, foi utilizada para avaliar a conformação das plaquetas de nanoargila nos nanocompósitos. Ao avaliar o espaçamento basal da nanoargila pura e dos nanocompósitos é possível analisar a disposição das plaquetas de nanoargila na matriz do polímero (intercalada ou esfoliada) utilizando a lei de Bragg, eq. 1. A Figura 14a e 14b mostra os difratogramas de raios-x da

nanoargila pura, hidrogel puro e dos nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila.

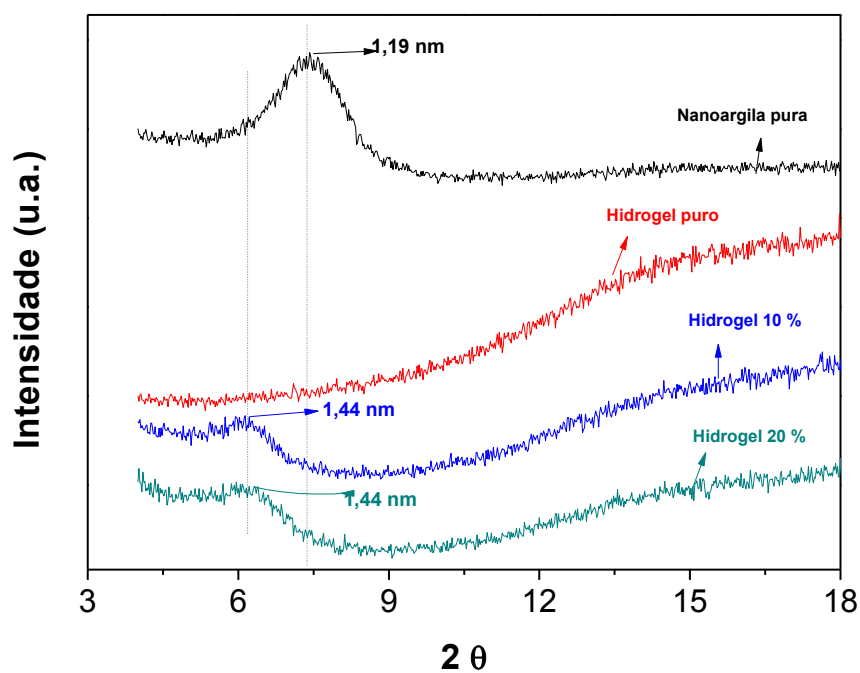
O difratograma correspondente a nanoargila pura demonstra um espaçamento basal de 1,19 nm, determinado pela lei de Bragg (Figura 14b), próximo ao espaçamento basal teórico de 1,17 nm encontrado na literatura (MALLAKPOUR E DINARIL 2011). Pode-se observar ainda picos em 2θ em $19,7^\circ$, $21,9^\circ$ e $28,2^\circ$ correspondentes a esmectita (E) e quartzo (Q) (GONÇALVES, et. al., 2014). Com relação ao difratograma do hidrogel puro (PAAm e CMC) não observou-se nenhum pico cristalino, evidenciando ser uma estrutura amorfa (Figura 14a).

Vale à pena ressaltar que um aumento no espaçamento basal das plaquetas de nanoargila, conduz a um deslocamento do pico de difração para ângulos de difração (2θ) mais baixos. Portanto, pode-se observar nos difratogramas das amostras dos nanocompósitos um deslocamento desse pico de difração para ângulo mais baixo ($6,16^\circ$) com relação à nanoargila pura ($7,40^\circ$). Além disso, nota-se que o espaçamento basal dos nanocompósitos calculados de acordo com a lei de Bragg aumentou para 1,44 nm quando comparado com a nanoargila pura 1,19 nm, o que indica que a nanoargila se encontra intercalada na matriz do hidrogel (Figura 14b).

Figura 14: Difratomogramas de raios-x da nanoargila pura, hidrogel puro e dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila.



(a)



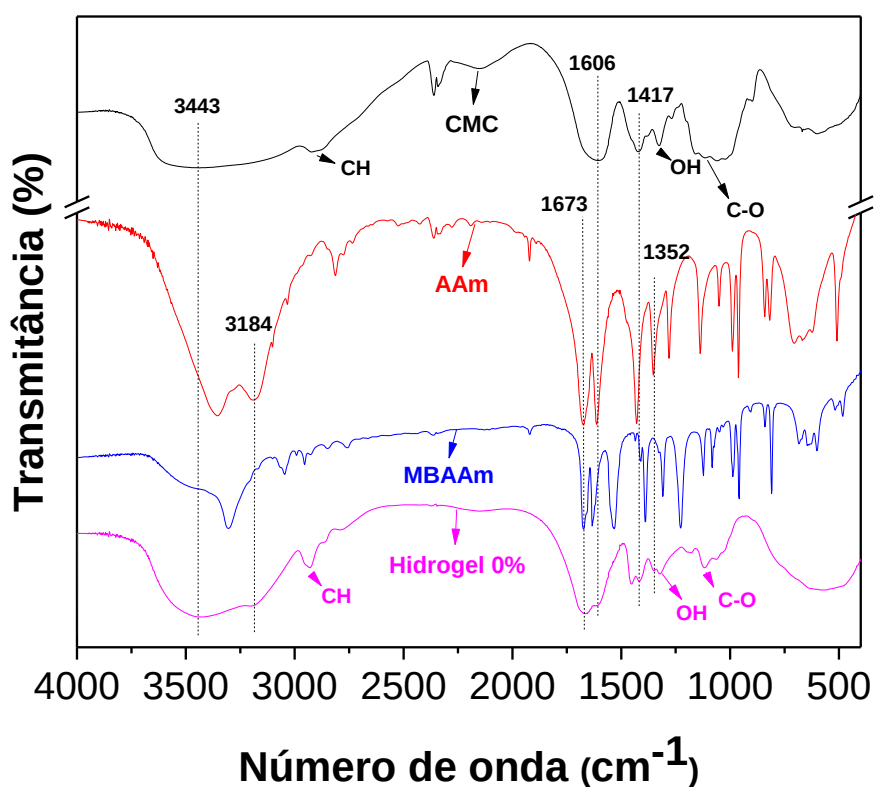
(b)

Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho possibilitou identificar os principais grupos presentes na carboximetilcelulose (CMC), acrilamida (AAm), N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) e as possíveis interações dos mesmos na formação do hidrogel puro (Figura 15). A Tabela 1 apresenta as principais atribuições espectroscópicas encontradas nos espectros presentes na Figura 15.

Figura 15: Espectros do FTIR do polissacarídeo (CMC), do monômero (AAm), do agente de reticulação (MBAAm) e do hidrogel.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 1: Atribuições espectroscópicas características das espécies CMC, AAm e MBAAm.

Material	Espectro (cm ⁻¹)	Vibrações	Referência
CMC	3443 e 1326	Deformação axial dos grupos OH	ZHAO et al., 2013; SHARAF et al., 2013; RAAFAT et al., 2012; ZHAF et al., 2007.
	2921	Deformação axial do CH	
	1606 e 1417	Deformação axial assimétrico e simétrica dos grupos COO ⁻ , respectivamente	
	1157 e 898	Banda β-glicosídica	
	1113	Vibração de estiramento do C-O	
	1060	Deformação axial do CH-O-CH ₂	
AAm	3349 e 3184	Vibrações de alongamento do grupo NH	HE e WANG, 2005; CORNEJO-BRAVO et al., 2015; EL-MOHDY, 2007; NAGPAL et al., 2013; LEE e SHARMA, 2013.
	1673 e 1612	Vibração de estiramento do grupo amida (C=O) e N-H, respectivamente	
	1428	Vibrações de flexão do CH ₂	
	1352	Vibração de estiramento C-N	
	1137 e 1048	Estiramento simétrico e assimétrico do C-C	
MBAAm	1673	Vibração de alongamento da amida I (C=O)	FREEMAM e WU, 2009.
	1633	Deformação axial do C=C	
	1531	Vibração de flexão da amida II (NH)	

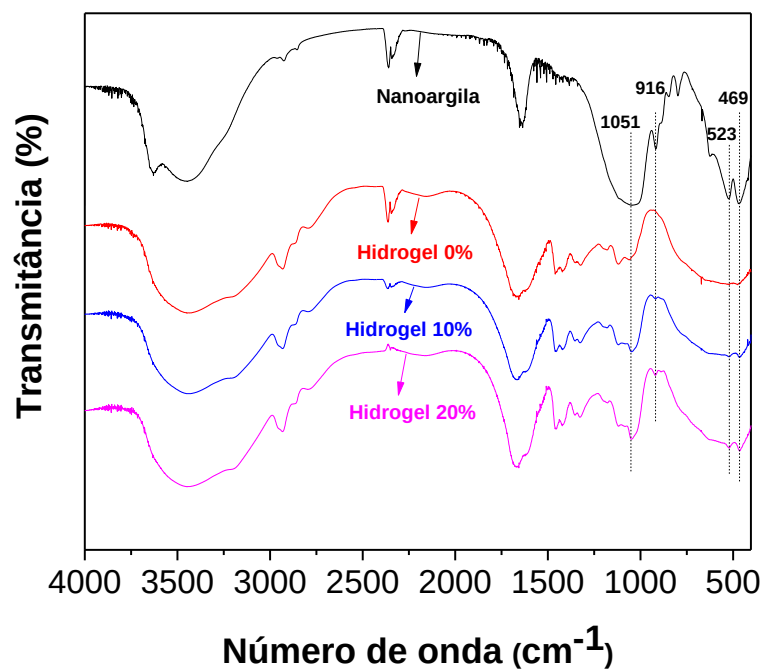
Fonte: Próprio autor.

No espectro do hidrogel constituído de CMC, AAm e MBAAm observa-se dois picos alargados em 3443 e 3184 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo OH e ao alongamento do NH característicos das espécies individuais e representadas nos espectros de CMC, AAm e MBAAm. Ainda, observa-se em 2924 cm^{-1} a vibração de alongamento do grupo metil (CH_3). Notam-se também picos em 1673 e 1606 cm^{-1} característicos do alongamento dos grupos amida (C=O) e COO^- , respectivamente, evidenciando assim a presença do agente de reticulação, do monômero e do polissacarídeo na matriz do hidrogel. E ainda observou-se, picos em 1417 e 1115 cm^{-1} (deformação axial simétrica do COO^- e vibração de estiramento C-O), 1326 (vibração de flexão OH) e 1060 cm^{-1} (deformação axial CH-O-CH_2) característicos do CMC, são observados no espectro do hidrogel. Observou-se também um pico em 1352 cm^{-1} (vibração de estiramento C-N) no espectro do hidrogel característico da AAm. Portanto no espectro do hidrogel é possível observar a presença do monômero (AAm), do polissacarídeo (CMC) e do agente de reticulação (MBAAm), por meio dos picos discutidos referente aos espectros da Figura 15.

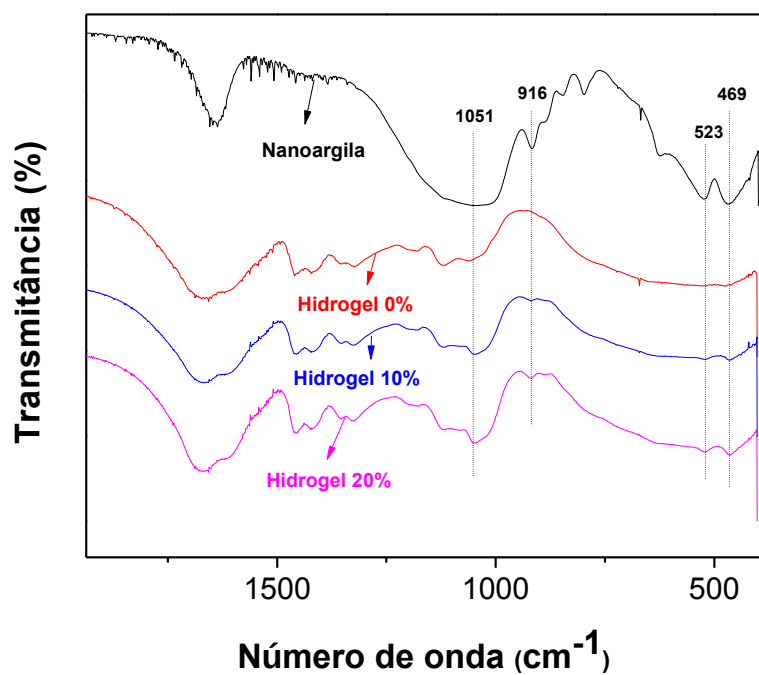
A Figura 16a e 16b apresenta os espectros da nanoargila cloisita- Na^+ pura, do hidrogel puro sem nanoargila e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores de nanoargila. A Tabela 2 indica as principais atribuições espectroscópicas encontradas nos espectros da argila cloisita- Na^+ e do hidrogel puro (PAAm e CMC).

Nos espectros dos nanocompósitos quando comparados com o hidrogel puro sem argila, observou-se o aparecimento e intensificação dos picos em 1050 (vibração de alongamento Si-O-Si), 916 (vibrações angulares Al-O-Al), 523 (vibração de flexão Si-O-Al) e 469 cm^{-1} (vibração de flexão Si-O-Si) (Figura 16a e 16b). Portanto, tais observações são procedentes da nanoargila e do hidrogel puro evidenciando a formação dos nanocompósitos.

Figura 16: Espectro de FTIR referente à nanoargila cloisita- Na^+ pura, hidrogel (PAAm e CMC) puro sem argila e nanocompósitos com diferentes teores de nanoargila cloisita- Na^+ .



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Atribuições características dos espectros da argila cloisita- Na^+ e do hidrogel puro (PAAm e CMC).

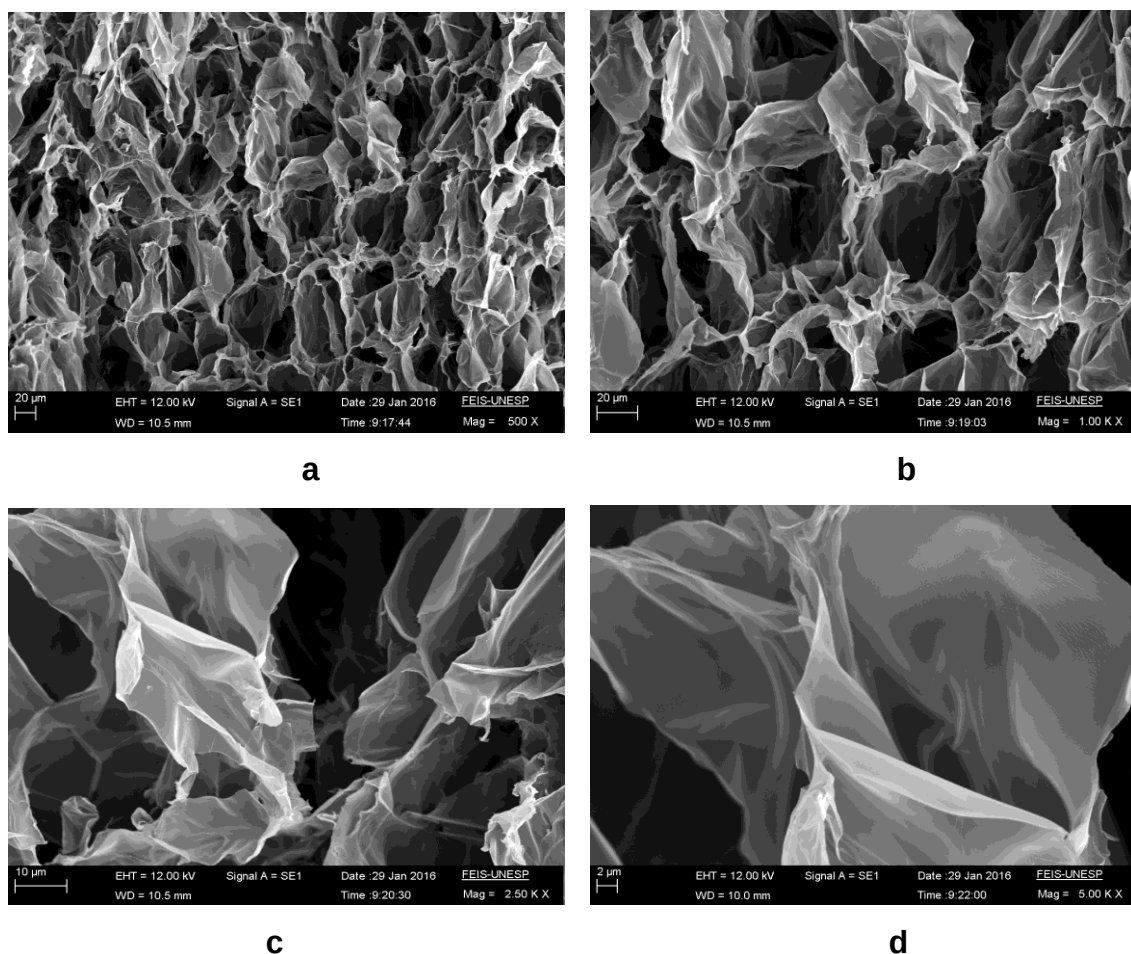
Material	Espectro (cm^{-1})	Atribuições	Referência
Argila(cloisita- Na^+).	3629 e 3447	Deformação axial de OH estrutural e interlamelar, respectivamente.	MALLAKPOUR e DINARI, 2012; YE, et al. 2015 e RODRIGUES, et al. 2013.
	1640	Deformação angular de OH da H_2O .	
	1121, 1051 e 469	Deformação axial fora do plano do Si-O-Si	
	916	Deformações angulares da hidroxila ligada ao alumínio no sítio octaédrico (Al-OH-Al)	
	798 e 523	Deformações angulares referente ao Si-O-Al	
Hidrogéis de PAAm e CMC (0%)	3443 e 1326	Vibrações de estiramento e flexão do grupo OH	AOUADA et al., 2008.e EL-MOHDY, 2007.
	3184 e 1673	Vibração de alongamento do NH e vibração de alongamento do grupo amida ($\text{C}=\text{O}$)	
	2924 e 1353	Vibrações de alongamento do CH_2	
	1606 e 1417	Vibração assimétrica e simétrica do COO^-	
	1352	Vibração de estiramento C-N	
	1115 e 1060	Vibração de estiramento C-O e deformação axial CH-O-CH_2	

Fonte: Próprio autor.

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A investigação morfológica do hidrogel sintetizado com PAAm e CMC e dos nanocompósitos constituídos de PAAm, CMC e nanoargila (10 e 20 %) foram realizadas por medidas de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 17 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura do hidrogel constituído de PAAm e CMC. Podem ser observadas estruturas foliáceas bem porosas, com formas bem definidas, porém com tamanhos de poros heterogêneos. Tais estruturas foliáceas podem estar relacionadas devido à presença da CMC no interior do hidrogel, em que, segundo Auoada (2009) e Moura (2005), hidrogéis constituídos de polissacarídeos possuem morfologia foliáceas.

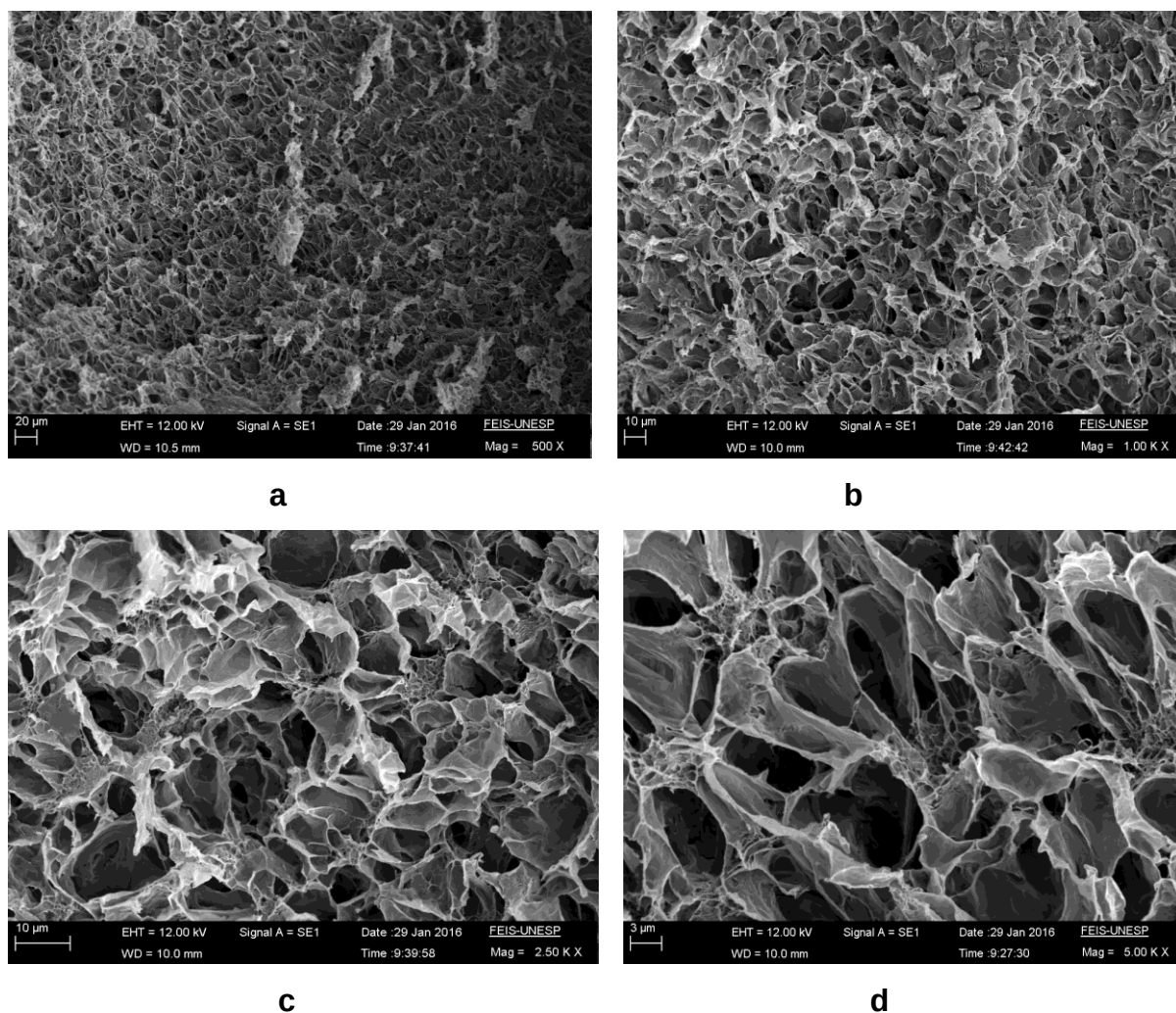
Figura 17: Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm e CMC com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).



Fonte: Próprio autor.

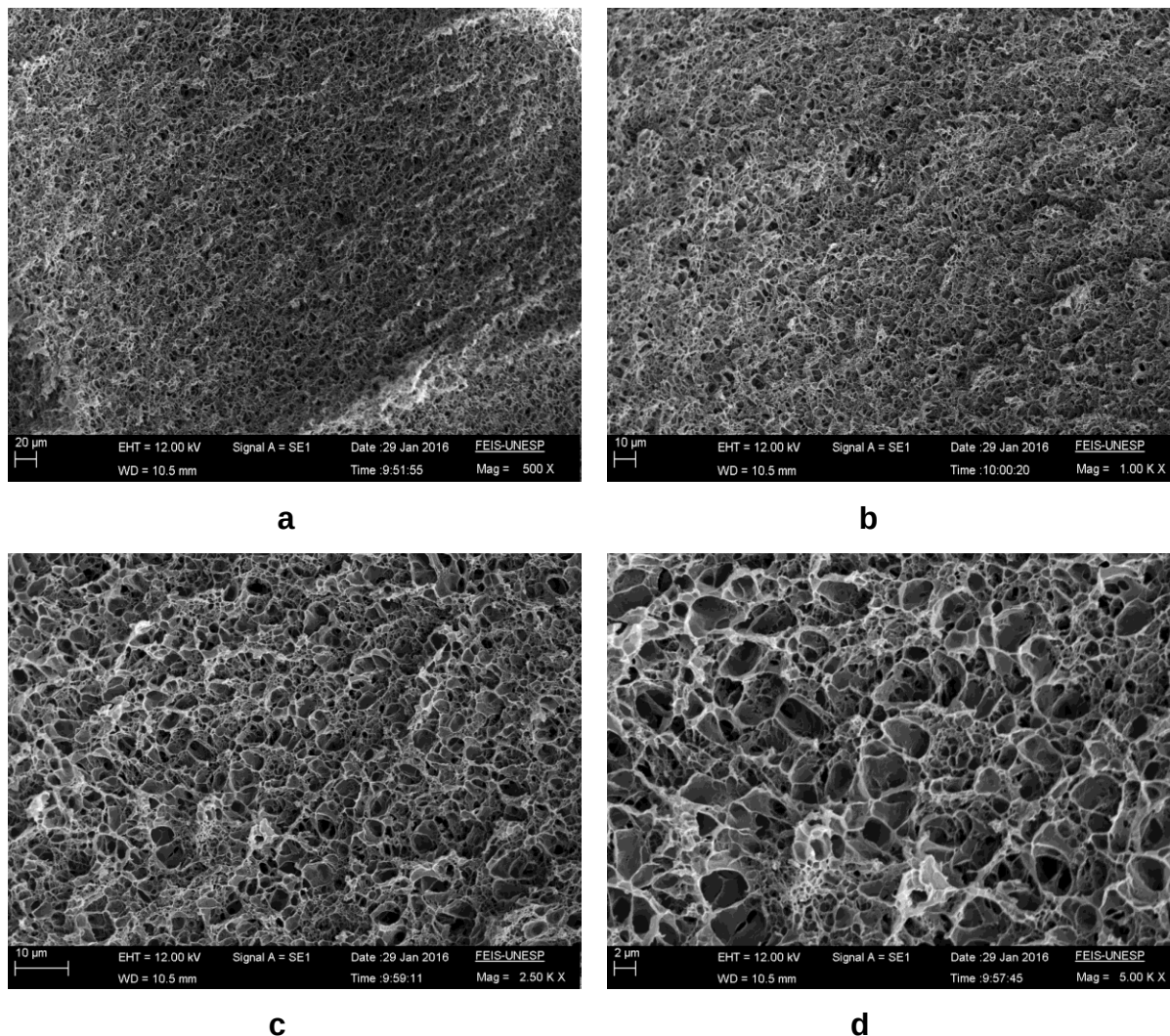
As micrografias eletrônicas dos nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila são demonstradas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18: Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm, CMC e 10 % de nanoargila com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).



Fonte: Próprio autor.

Figura 19: Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm, CMC e 20 % de nanoargila com ampliações de 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) e 5000 X (d).

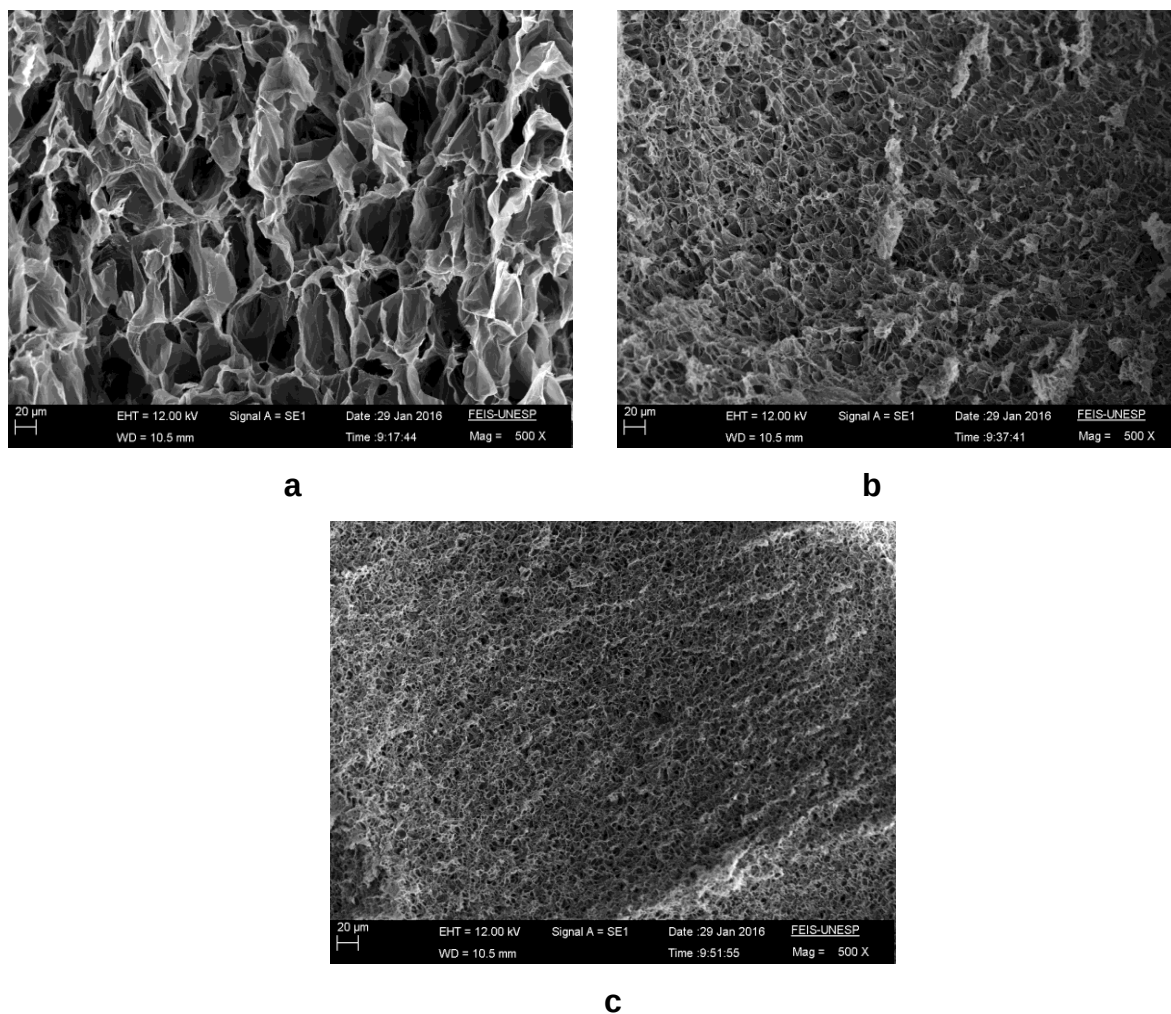


Fonte: Próprio autor.

Observou-se que os nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila e o hidrogel de PAAm e CMC possuem estruturas básicas semelhantes. Nota-se também uma diminuição nos tamanhos dos poros com o incremento da nanoargila no material (Figura 20), evidenciando portando, as análises do grau de intumescimento e a possível função da nanoargila como agente de reticulação. Segundo Aouada (2009), hidrogéis com poros grandes tem forte interação com a água, proporcionando maior absorção de água, por outro lado, hidrogéis com poros

pequenos terá uma menor área de superfície média por poro em contato com a água o que acarretará em uma baixa hidrofilicidade.

Figura 20: Micrografias, obtida por MEV, do hidrogel constituído de PAAm e CMC (a) e dos nanocompósito com 10 (b) e 20 % (c) de nanoargila com ampliações de 500 X.



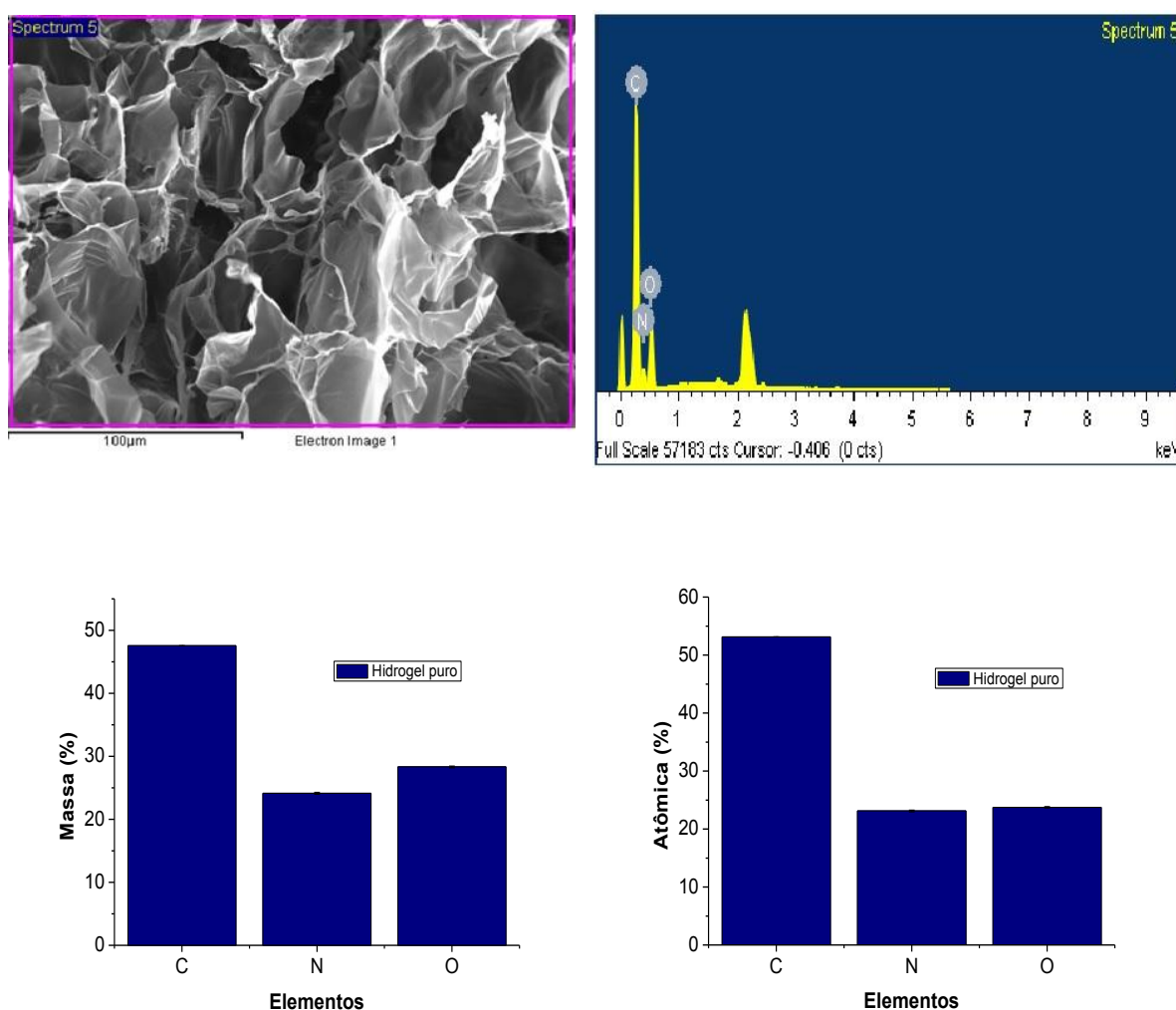
Fonte: Próprio autor.

5.1.4. Energia dispersiva de raios-x (EDX)

A espectroscopia de dispersão de raios-x foi realizada com o objetivo de analisar os elementos que constitui a nanoargila pura, o hidrogel puro e os nanocompósitos sintetizados com 10 e 20 % de nanoargila. Como já era esperado, o hidrogel puro é constituído basicamente de carbono, nitrogênio e oxigênio (Figura

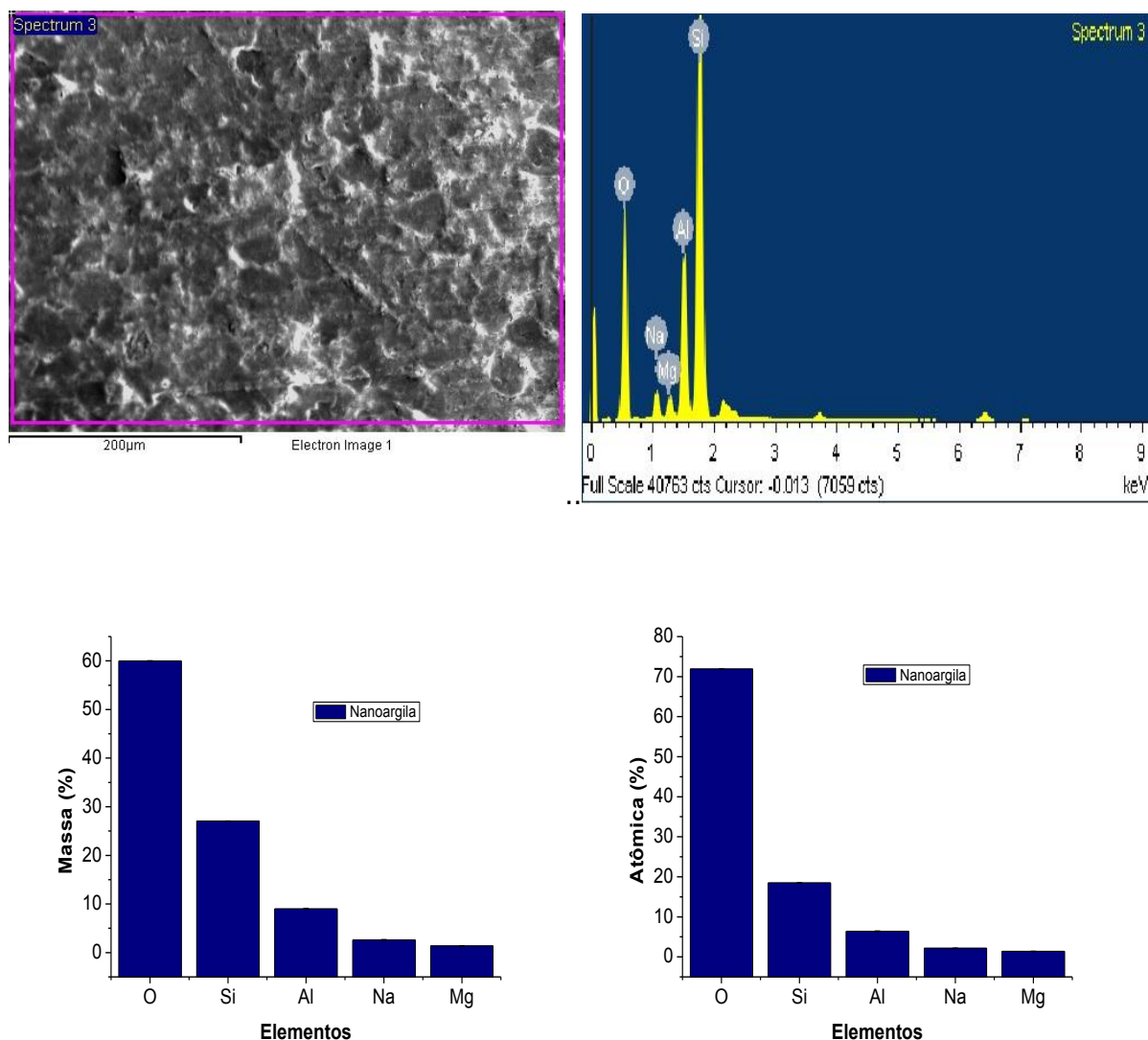
21). Já para a nanoargila pura, pode-se observar a presença de oxigênio com uma porcentagem em massa de aproximadamente 59,9 % ou 71,9 % atômica, silício com 27 % em massa ou 18,4 % atômica, alumínio com 9 % em massa ou 6,3 % atômica, seguido do sódio com 2,5 % em massa ou 2,1 % atômica e com menor porcentagem em massa e porcentagem atômica o magnésio com 1,3 % (Figura 22).

Figura 21: (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (C) e atômica (d) dos elementos do hidrogel puro.



Fonte: Próprio autor.

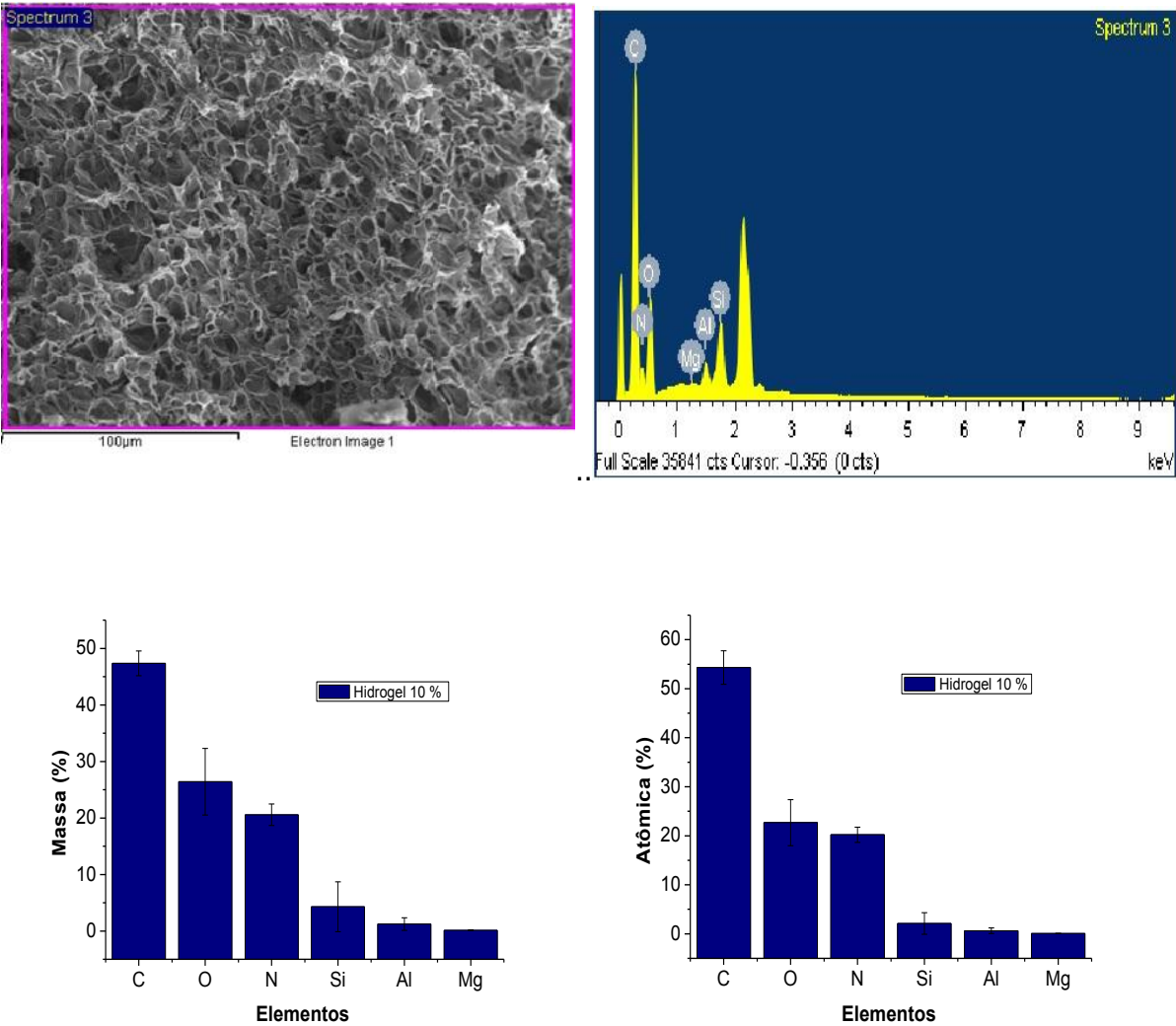
Figura 22: (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (c) e atômica (d) dos elementos da nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

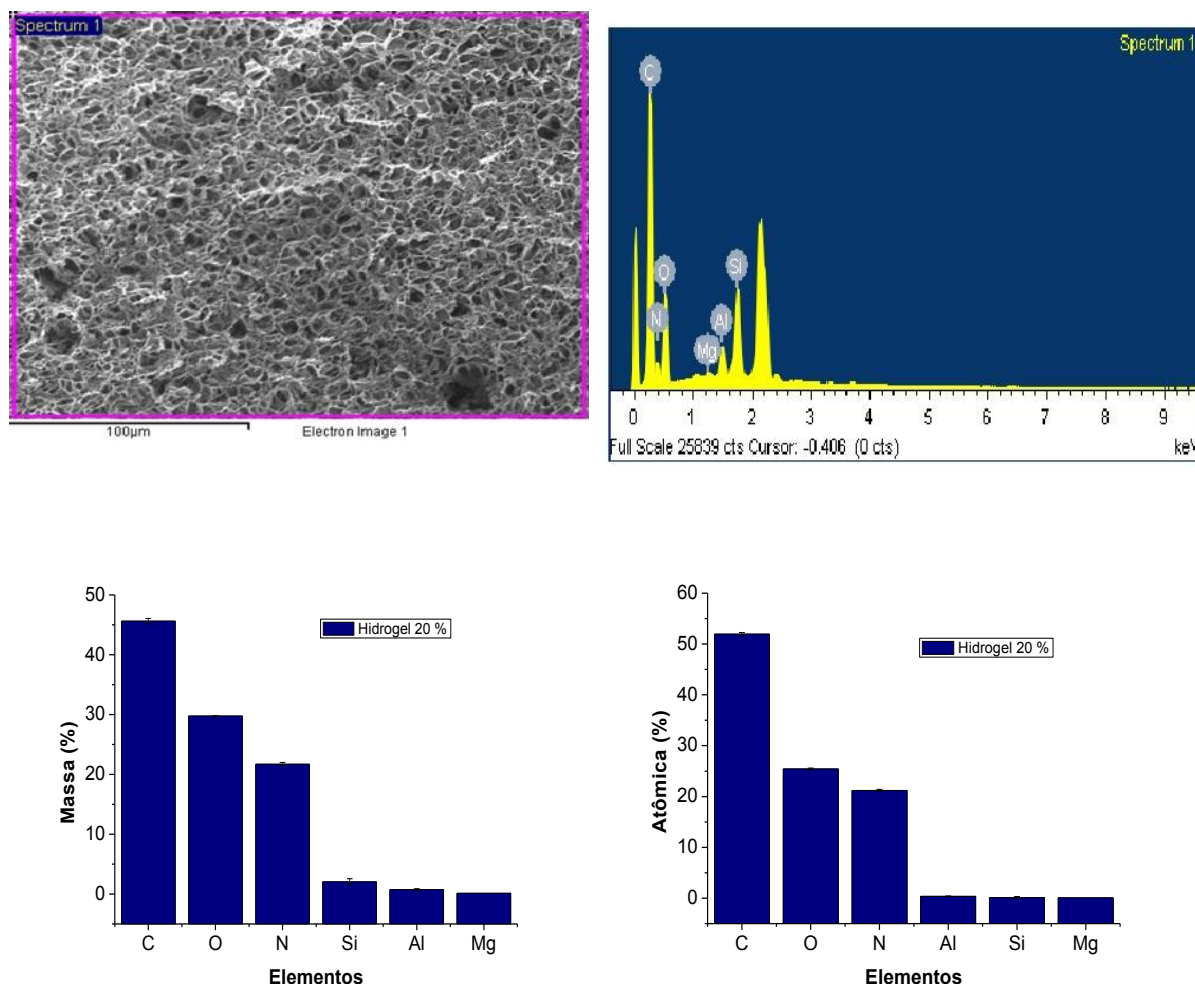
A análise de EDX dos nanocompósitos com 10 e 20 % de nanoargila foi realizada para confirmar a formação dos nanocompósitos, ou seja, confirmar a presença da nanoargila na matriz polimérica. A Figura 23 e 24 mostra as micrografias utilizadas para obtenção dos espectros de EDX e os gráficos de porcentagem em massa e atômica.

Figura 23: (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (c) e atômica (d) dos elementos do hidrogel com 10 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24: (a) Micrografia, (b) espectro de EDX e gráficos de porcentagens em massa (c) e atômica (d) dos elementos do hidrogel com 20 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

A partir das Figuras 23 e 24, foi observado também o aparecimento dos elementos silício, alumínio e magnésio nos nanocompósitos, referente à presença da nanoargila. O elemento sódio não foi detectado nos nanocompósitos, pois durante a síntese as cadeias dos hidrogéis se encontram intercaladas entre as plaquetas de nanoargila como observado pela técnica de raios-x, passando a ocupar, portanto, o lugar do sódio na matriz da nanoargila. Vale à pena ressaltar também que os íons de sódio dispersos são retirados durante o processo de diálise dos nanocompósitos. A Tabela 3 e 4, demonstram os valores da porcentagem em massa e atômica e a média das amostras analisadas e tem como finalidade

melhorar e facilitar a comparação dos resultados. Portanto, as análises de EDX confirmaram a presença de nanoargila mesmo após o processo de diálise, o que é consistente com a formação dos nanocompósitos.

Tabela 3: Valores da porcentagem em peso, obtidos por EDX, da nanoargila pura, hidrogel de PAAm e CMC e dos nanocompósito com 10 e 20 % de nanoargila.

Massa (%)				
	Nanoargila	Hidrogel puro	Hidrogel com 10 % de nanoargila	Hidrogel com 20 % de nanoargila
C		47,55 ± 0,01	47,36 ± 2,20	45,63 ± 0,44
N		24,13 ± 0,16	20,57 ± 1,91	21,71 ± 0,30
O	59,99 ± 0,07	28,32 ± 0,15	26,41 ± 5,90	29,75 ± 0,08
Mg	1,37 ± 0,07		0,13 ± 0,08	0,12 ± 0
Al	9,00 ± 0,1		1,23 ± 1,10	0,73 ± 0,16
Si	27,06 ± 0,04		4,29 ± 4,42	2,05 ± 0,50
Na	2,59 ± 0,1			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Valores da porcentagem atômica, obtidos por EDX, da nanoargila pura, hidrogel de PAAm e CMC e dos nanocompósito com 10 e 20 % de nanoargila.

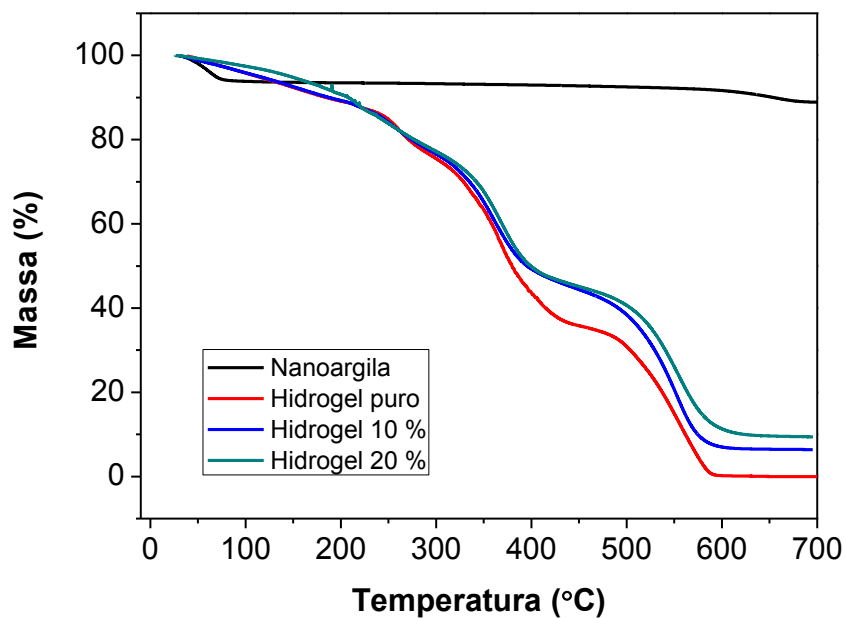
Atômica (%)				
	Nanoargila	Hidrogel puro	Hidrogel com 10 % de nanoargila	Hidrogel com 20 % de nanoargila
C		53,13 ± 0,01	54,3 ± 3,42	51,95 ± 0,30
N		23,12 ± 0,15	20,2 ± 1,55	21,20 ± 0,20
O	71,90 ± 0,06	23,75 ± 0,13	22,68 ± 4,70	25,42 ± 0,17
Mg	1,37 ± 0,07		0,07 ± 0,05	0,07 ± 0
Al	6,39 ± 0,1		0,63 ± 0,57	0,37 ± 0,08
Si	18,47 ± 0,01		2,12 ± 2,20	0,1 ± 0,24
Na	2,16 ± 0,01			

Fonte: Próprio autor.

5.1.5. Análise térmica

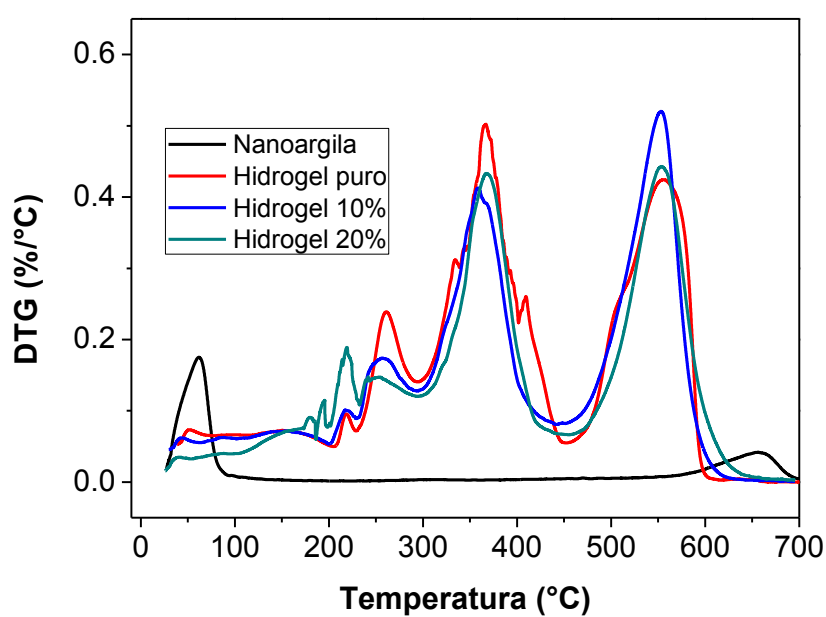
A análise térmica foi utilizada para observar a temperatura inicial de degradação dos hidrogéis, com a finalidade de uma possível aplicação em solo. As curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais dos hidrogéis analisados são apresentadas nas Figuras 25 e 26. Para a nanoargila Cloisita Na⁺ é possível observar dois eventos térmicos. O primeiro evento ocorre entre 27,2 – 117,6 °C, sendo que a perda de massa neste evento foi de aproximadamente 6,2 %. Este evento está relacionado à liberação de água e/ou outros materiais voláteis. O segundo evento, entre 544,7 – 715,2 °C, com uma perda de massa de 3,3 %, está relacionado com a desidroxilação das camadas da Cloisita Na⁺. Esses resultados estão coerentes com os resultados apresentados por Mallakpour e Dinari (2011).

Figura 25: Curvas termogravimétricas da nanoargila, hidrogel puro e dos hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Figura 26: Curvas termogravimétricas derivada da nanoargila, hidrogel puro e dos hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Para o hidrogel puro são observados 5 eventos, para temperaturas abaixo de 200 °C é atribuído a perda de água e voláteis, correspondente ao primeiro evento. Resultados semelhantes foram observados por Zolfaghari et. al., (2005), onde os autores descrevem que entre 50 – 170 °C ocorre à perda de três tipos de água na estrutura do hidrogel. O segundo entre 205,5 – 228,6 °C resulta em uma perda de massa de 1,7 %. No terceiro evento que ocorre entre 228,6 – 294,3 °C correspondem a uma perda de massa de 10,81 %. De acordo com Kalagasidis Krušić et al., (2004), a PAAm pura começa a degradar em 200 °C correspondente a perda de amoníaco e água por imidização e desidratação. Os mesmos autores relatam que temperaturas superiores a 340 °C, é atribuída a degradação das cadeias de PAAm reticuladas. Segundo Aouada (2011) a 200 °C ocorre a degradação dos grupamentos amidas da PAAm e MBAAm, e em aproximadamente 250 °C refere-se à liberação de H₂O, NH₃ e CO₂ a partir da imidização, acima de 300 °C as imidas se decompõem para formar grupamentos nitrilas e hidrocarbonetos.

O quarto evento corresponde a uma perda de massa total de 40,7 % que está entre 294,3 – 453,3 °C. Segundo Ghosh et al., (1999) este evento está relacionado com a ciclização das cadeias de PAAm e/ou MBAAm e a liberação de NH₃. Já Natkanski et. al., (2013) observou que na temperatura de 350 °C de um nanocompósito sintetizado com poliacrilamida e montmorilonita ocorreu à decomposição dos grupos funcionais (CONH₂ e COO⁻). No quinto evento, entre 453,3 – 604,2 °C com uma perda de massa total de 35,4 % está relacionado com a degradação completa do polímero. Observou-se também que os hidrogéis nanoestruturados com 10 e 20 % de nanoargila apresentaram maiores quantidade de resíduos na degradação total dos mesmos, isto já era esperado devido à nanoargila ser um material inorgânico.

Vale à pena ressaltar que de acordo com Lin et. al., (2015) a desidroxilação do polissacarídeo CMC ocorre entre 240 – 330 °C e Oliveira (2009) descreveu também que a temperatura máxima de degradação do CMC está entre 287 – 307,4 °C. De acordo com Bao et. al., (2011) as ligações C-O-C da cadeia do CMC começam a serem rompidas entre 168 – 236 °C.

A Tabela 5 apresenta a temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f) e a temperatura máxima de perda de massa (T_{max}) do segundo ao quinto evento das amostras do hidrogel puro e dos hidrogéis nanoestruturados com nanoargila.

Tabela 5: Temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e de máxima perda de massa por °C ($T_{\text{máx}}$).

	2º evento			3º evento			4º evento			5º evento		
Hidrogel	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max} (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max} (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max} (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{Max} (°C)
0%	205,5	228,6	217,8	228,6	294,3	260,1	294,3	453,3	366,8	453,3	604,2	557,4
10%	200,1	229,4	215,5	229,4	294,2	247,2	294,2	442,6	358,6	454,4	639,6	554,0
20%	201,3	232,5	218,9	232,5	294,2	241,7	294,2	447,6	369,3	456,3	668,2	554,7

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 5 observa-se no segundo evento que a presença de nanoargila não influenciou na estabilidade térmica do material, por outro lado, no terceiro evento a temperatura inicial de degradação tende a aumentar com o incremento de nanoargila na matriz polimérica e a perda de massa total do hidrogel puro e dos nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila diminuiu de 10,81 para 9,48 e 8,30 % respectivamente. Isto pode estar relacionado com as interações dos grupos da CMC com as plaquetas de nanoargila Cloisita Na^+ , pois a presença das plaquetas de nanoargila pode atuar como uma barreira aumentando o isolamento térmico (SOLHI, et. al., 2012).

Pode-se observar com a análise térmica que as amostras analisadas começam a perder água em aproximadamente 50 °C e começam a degradar em aproximadamente 200 °C. Portanto, os materiais analisados possuem excelentes estabilidades térmicas e retenção de água até 50 °C, o que, contribui para uma possível aplicação como retentor de água ou fertilizante, viabilizando a liberação controlada dos mesmos, evidenciando ser um material promissor para aplicação na agricultura.

5.1.6. Grau de intumescimento (Q) para hidrogéis com diferentes concentrações de nanoargila

A análise do grau de intumescimento (Q) é muito importante quando se almeja uma aplicação no ramo agrônômico para determinado material, pois, com este parâmetro pode-se obter informações sobre a quantidade de água ou até mesmo soluções nutritivas que o nanocompósito pode absorver. Foram analisados hidrogéis nanoestruturados em três concentrações 0, 10 e 20 % de nanoargila. A absorção de água destilada foi medida por meio do grau de intumescimento (Q) em função do tempo e o resultado de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) foi obtido através da não variação da massa do nanocompósito em um determinado intervalo de tempo.

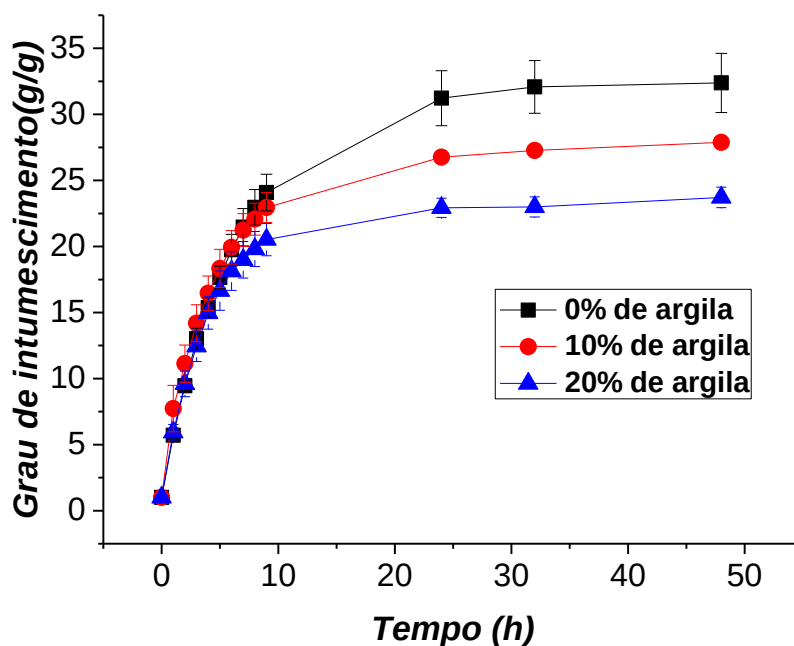
Na Figura 27 nota-se, que com o aumento da concentração de nanoargila o grau de intumescimento diminuiu. É possível observar também uma rápida absorção de água durante as 9 primeiras horas de análises independente da concentração de argila nos nanocompósitos. Para o hidrogel composto com 0 % de nanoargila, o valor de Q_{eq} obtido foi $32,38 \pm 2,24$ g/g. Vale ressaltar que de acordo com a eq. 2, os valores de Q são adimensionais. Porém, alguns autores mostram os resultados em função de g/g, o que representa grama de água por grama de hidrogel seco adicionado. Para os nanocompósitos contendo 10 e 20 % de nanoargila, os valores de Q_{eq} foram $27,88 \pm 0,25$ e $23,71 \pm 0,77$ g/g, respectivamente. A diminuição do grau da capacidade de absorção de água dos nanocompósitos com o incremento da concentração de nanoargila pode está relacionada ao aumento do grau de reticulação nas cadeias do nanocompósitos, o que contribui para o decréscimo da elasticidade das mesmas, e conseqüentemente cadeias poliméricas menos elásticas alojam menores quantidades de água em seu interior (Figura 28). Portanto, a nanocarga atua provavelmente como reticuladores físicos e/ou químicos nas cadeias poliméricas formadoras dos hidrogéis. É importante ressaltar que após 48 horas de intumescimento os valores de Q_{eq} se mantiveram em equilíbrio, pois a massa do nanocompósito se manteve estável.

Os resultados são semelhantes aos resultados demonstrados por Wu e LIU (2007) que relatam que quando a quantidade de argila (caulim) adicionada ao hidrogel sintetizado com poli(ácido acrílico-co-acrilamida) é maior que 18 %, a

absorção de água diminui devido ao aumento de pontos de reticulações aumentando assim a densidade de reticulação, o que ocasiona a diminuição da elasticidade das cadeias do polímero. Além disso, proporcionalmente, a quantidade de grupos hidrofílicos diminui em nanocompósitos sintetizados em maiores quantidades de argila (caulim) adicionada na matriz do hidrogel, o que também pode estar contribuindo para a diminuição da absorção de água pelos nanocompósitos.

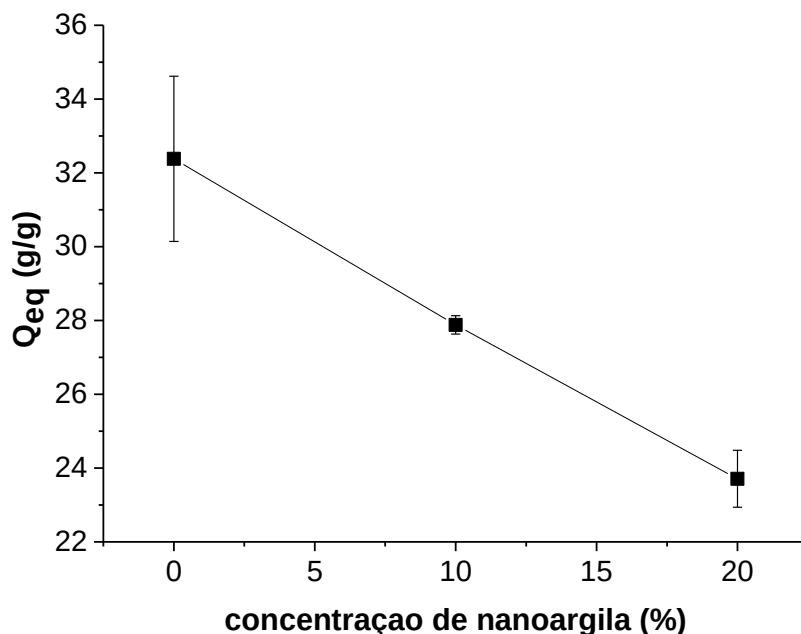
Segundo Rashidzadeh e Olad (2014), com a adição de 20 % de argila na matriz polimérica observou-se uma redução da absorção de água ao aumento de pontos de reticulações restringindo o movimento das cadeias poliméricas, desempenhando assim uma função de agente de reticulação físico. Comportamento similar foi observado no estudo realizado por Rodrigues et al, (2013).

Figura 27: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de AAm-CMC com diferentes concentrações de nanoargila (0-20 %).



Fonte: Próprio autor.

Figura 28: Dependência do grau de intumescimento no estado de equilíbrio em função da concentração de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

5.1.7 Grau de intumescimento em meios salinos.

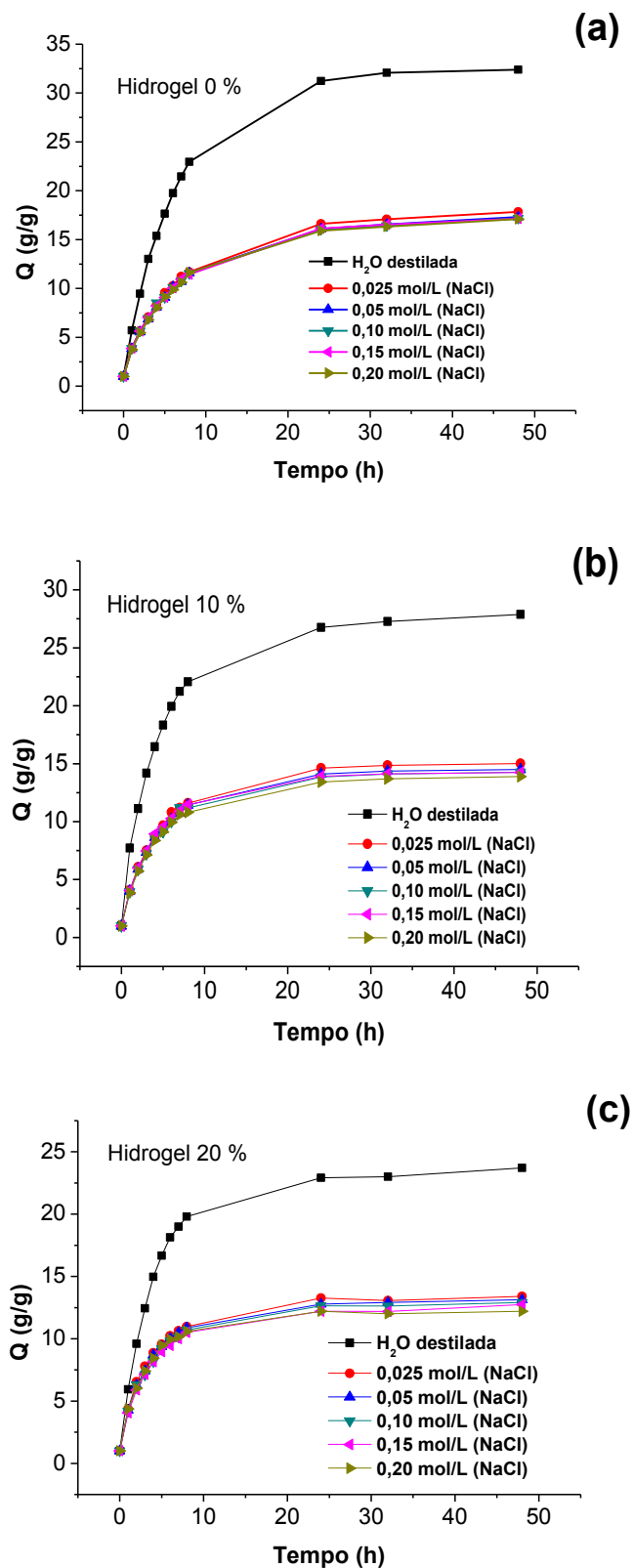
A Figura 29 mostra os resultados de grau de intumescimento em função do tempo com relação à água destilada e diferentes concentrações salinas de NaCl para o hidrogel 0 % (Figura 29a) e para os hidrogéis contendo 10 e 20 % de nanoargila (Figura 29b e 29c). Pode-se observar que o grau de intumescimento é fortemente influenciado pela solução salina quando comparado com o intumescimento em água destilada. Segundo Magalhães (2009), a diminuição do intumescimento em NaCl ocorre devido a uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre o gel e a solução externa em maior força iônica.

Os resultados obtidos de Q_{eq} em função de diferentes concentrações de soluções de NaCl são apresentados na Figura 30a. Nota-se um decaimento no Q_{eq} dos hidrogéis quando intumescido em solução salina. Além do efeito discutido por Magalhães (2009), quando o hidrogel é imerso em solução de NaCl, os cátions provenientes da dissociação de NaCl podem interagir com os grupamentos carboxílicos e hidroxílicos das cadeias da CMC podendo formar pares iônicos (COO^-

Na^+) e (O^-Na^+). Portanto, possíveis efeitos de repulsão eletrostática causada pelos grupos da CMC são minimizados dificultando a expansão das cadeias do hidrogel. Resultados semelhantes foram obtido por Bortolin, et. al.,(2012) e Mahdavinia, et. al., (2004).

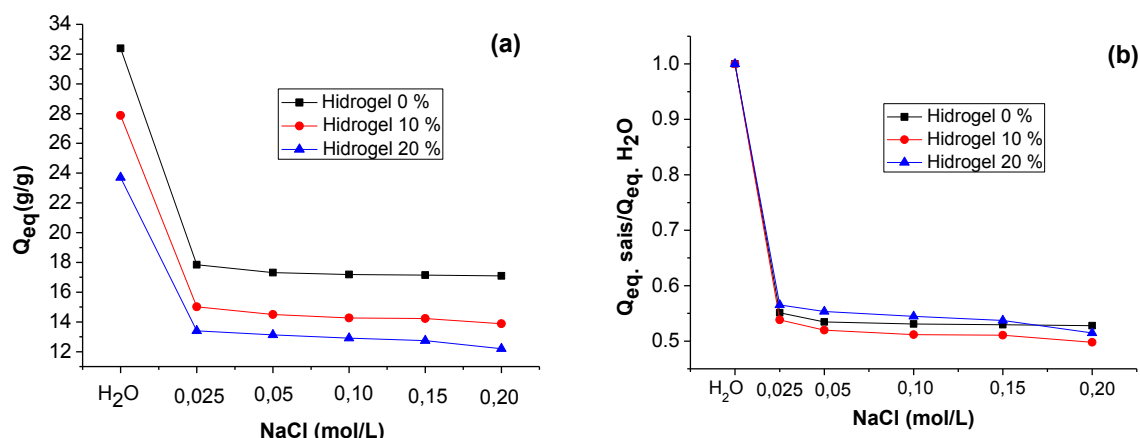
A Figura 30b, apresenta a razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl ($Q_{\text{eq}} \text{ sais}$) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada ($Q_{\text{eq}} \text{ H}_2\text{O}$). Nota-se que para todas as amostras analisadas intumescidas até o equilíbrio em solução salina de NaCl (independente da concentração), absorveram aproximadamente 43 a 48 % menos quantidade de água, quando comparado com o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada. Observou-se também, que a presença de nanoargila na matriz do hidrogel não interfere no intumescimento para ambas as concentrações das soluções salinas.

Figura 29: Grau de intumescimento (Q) para hidrogel 0 % (a), hidrogel 10 % (b) e hidrogel 20% (c) em função do tempo com água destilada e diferentes concentrações de solução salina de NaCl.



Fonte: Próprio autor.

Figura 30: (a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis sintetizados com 0, 10 e 20% de nanoargila em função de diferentes concentrações da solução salina de NaCl e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas concentrações de NaCl (Q_{eq} sais) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_{eq} H₂O).

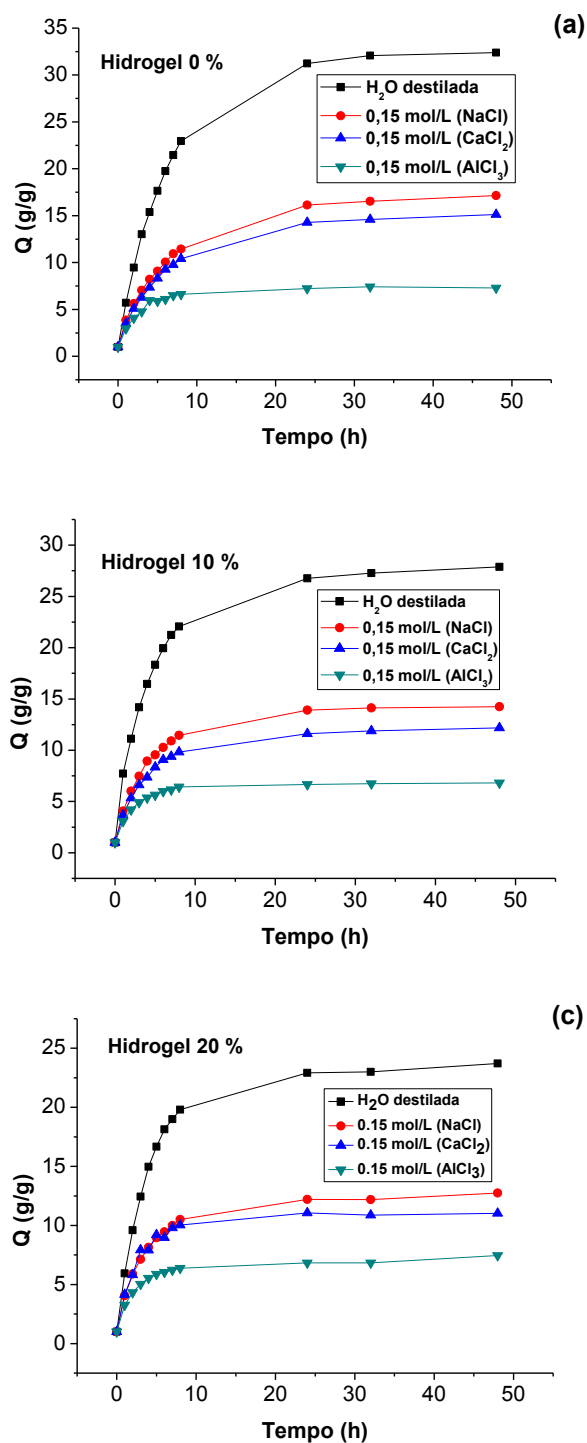


Fonte: Próprio autor.

Foi estudado também o efeito da carga iônica utilizando 0,15 mol/L das soluções salinas de NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ no grau de intumescimento para o hidrogel 0 % (Figura 31a), hidrogel 10 % (Figura 31b) e hidrogel 20 % (Figura 31c). Constatou-se um decréscimo nos valores de Q com o aumento da carga iônica para ambas as amostras analisadas. Observou-se também que o Q_{eq} foi menor para a solução contendo AlCl₃ (Figura 32a). Tais resultados podem estar relacionados com a interação dos grupos carboxílicos e hidroxilas com os cátions (X^{n+}). Pois quanto maior a valência do contra-íon mais forte será as interações com os grupos aniônicos (Y), ou seja: $YNa < (Y)_2Ca < (Y)_3Al$. Vale à pena ressaltar também que cátions trivalentes possuem uma alta densidade de cargas positivas podendo se ligar com três grupos carboxílicos, contribuindo ainda para a formação de pontos de reticulações física aumentando a rigidez das cadeias do hidrogel diminuindo assim, o grau de intumescimento (BORTOLIN, et. al., (2012) e MAGALHÃES (2009)). Verificou-se ainda na Figura 32b que a razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas de intumescimento (Q_{eq} sais) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_{eq} H₂O) não é influenciado pela presença de nanoargila e que a quantidade de água absorvida no equilíbrio para as soluções de NaCl, CaCl₂, e AlCl₃ foi de aproximadamente 46, 53 e 73 % menores,

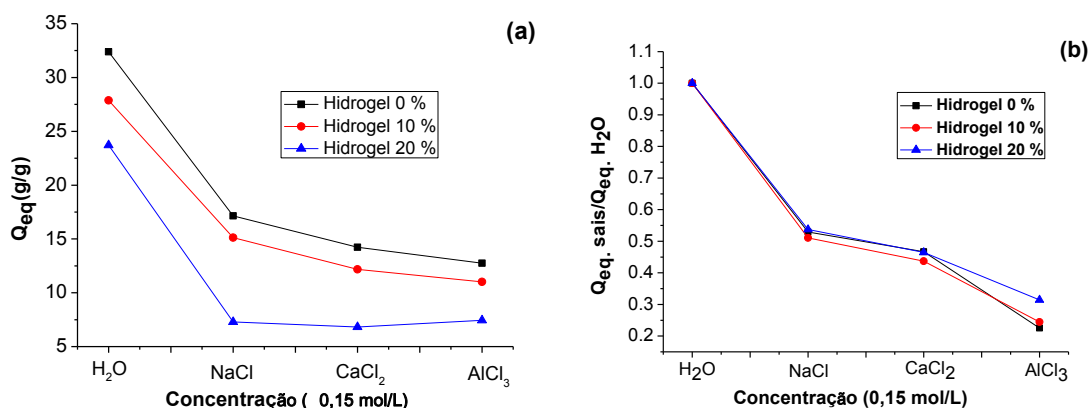
quando comparado com a quantidade de água absorvida no grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada.

Figura 31: Grau de intumescimento (Q) para hidrogel 0 % (a), hidrogel 10 % (b) e hidrogel 20 % (c) em função do tempo com água destilada e diferente solução salina.



Fonte: Próprio autor.

Figura 32: (a) Dependência dos valores de grau de intumescimento no equilíbrio Q_{eq} dos hidrogéis sintetizados com 0, 10 e 20 % de nanoargila em função da variação da solução salina de intumescimento e (b) razão entre o grau de intumescimento no equilíbrio das variadas soluções salinas de intumescimento (Q_{eq} sais) e o grau de intumescimento no equilíbrio em água destilada (Q_{eq} H₂O).



Fonte: Próprio autor.

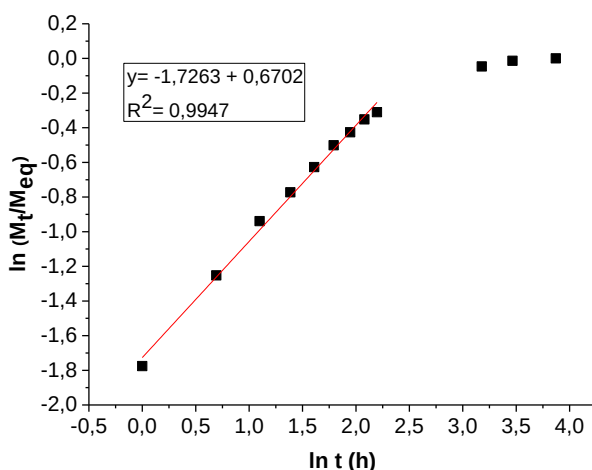
5.1.8. Parâmetros cinéticos

Os estudos dos parâmetros cinéticos foram avaliados com relação ao processo de difusão de água e soluções salinas para dentro da matriz do hidrogel. Segundo Ritger e Peppas (1987), para hidrogéis com formatos cilíndricos, existem três tipos de mecanismo de difusão: *Fickiano*: onde os valores de n estão entre 0,45 e 0,50 e quando os valores de n estão fora deste intervalo é considerado um mecanismo não *Fickiano*. *Relaxamento de cadeias*: quando os valores de n estão próximos de 1. *Anômalo*: onde o mecanismo de difusão ocorre ao mesmo tempo por difusão e relaxação, e os valores de n encontram-se entre 0,50 e 0,89.

Os valores dos parâmetros cinéticos foram calculados através da equação 4, e a partir destes parâmetros, foram analisados o coeficiente de difusão (D) para os hidrogéis sintetizados com PAAm e CMC com diferentes concentrações de nanoargila (0-20 %). Os valores de n e k foram obtidos através dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente. No entanto, vale à pena ressaltar que de acordo com Peppas e Ritger os cálculos foram aplicados desde o estado inicial até antes de atingir o equilíbrio. Curvas semelhantes às apresentadas na Figura 33

foram obtidas para os demais hidrogéis, sendo que cada composição de hidrogel foi analisada em triplicata.

Figura 33: Cálculo do parâmetro cinético n e k para hidrogel com 6 % m/v de AAm, 1 % m/v de CMC e 0 % de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 6 são listados os valores de n , k e D obtidos a partir da curva de cinética de intumescimento para os hidrogéis com AAm, e CMC com diferentes concentrações de nanoargila. Pode-se observar que com o aumento de 10 e 20 % de nanoargila o valor de n diminui em relação ao hidrogel sem nanoargila. Ainda se analisarmos o hidrogel com 0 % de nanoargila, nota-se que o valor de n está na faixa de 0,66, e segundo a teoria de Ritger e Peppas (1987) este é considerado um mecanismo de difusão *anômalo*. No entanto, aumentando a concentração de nanoargila na matriz do hidrogel o mecanismo tende de *anômalo* a *Fickiano*.

Tabela 6: Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento de hidrogéis com diferentes teores de argila em água destilada.

Nanoargila	Q_{eq} (g/g)	n	k (h ⁻¹)	D (10 ⁻³ cm ² /h)
0 %	32,38 ± 2,24	0,66 ± 0,01	0,19 ± 0,01	6,09 ± 0,19
10 %	27,88 ± 0,25	0,53 ± 0,03	0,27 ± 0,03	5,50 ± 1,17
20 %	23,71 ± 0,77	0,57 ± 0,02	0,27 ± 0,02	8,58 ± 1,21

Fonte: Próprio autor.

Para os valores da constante de difusão k analisados foi observado que a presença de nanoargila na matriz polimérica aumenta a constante de difusão, ou seja, a velocidade de intumescimento. Sendo, portanto um indício que o oxigênio ligado ao silício das plaquetas de nanoargila pode estar interagindo com os grupamentos da cadeia do CMC e com a água destilada, deste modo, a nanoargila atua também no mecanismo de absorção de água, acelerando tal processo. No entanto, intenta-se que mesmo acelerando a velocidade de absorção de água, a nanoargila atua como agente de reticulação contribuindo para a diminuição da quantidade de água total absorvida pela matriz, indicados em Q_{eq} .

De acordo com a equação 5, os valores do coeficiente de difusão D são diretamente proporcionais a k e ao inverso da exponencial de n . Portanto se k aumenta e n tende a diminuir com o incremento da nanoargila, os valores de D que estão relacionados também com a taxa de absorção de água, apresentam uma tendência em aumentar como observado na Tabela 6.

5.1.9. Parâmetro cinético de intumescimento em meio salino

Os parâmetros cinéticos dos hidrogéis e hidrogéis nanoestruturados, intumescidos em diferentes concentrações de soluções salinas de NaCl e em diferentes meios salinos de NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ são apresentados na Tabela 7 e 8, respectivamente. De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que os valores de n para todas as amostras são menores em meio salino quando comparado com a água destilada. Porém, não foram observadas mudanças significativas em tal parâmetro com o incremento da concentração da solução salina NaCl. Foi

observado ainda, assim como em água destilada, que a presença de nanoargila provocou pequeno decréscimo nos valores de n . Porém em todas as condições foram observados mecanismos de transporte *Fickiano* ($n = 0,45 - 0,5$).

Nota-se também que a constante de difusão k tende a aumentar na presença de soluções de NaCl e da nanoargila como mencionado anteriormente. Deste modo, um dos fatores que podem estar contribuindo para a velocidade de absorção de água é a presença de íons positivos, que são capazes de formar pares iônicos minimizando as repulsões eletrostáticas presente nas cadeias do hidrogel (ZHAO, et. al., 2005). Já os valores do coeficiente de difusão (D) que estão relacionados com a taxa de absorção de água, tende a diminuir na presença de solução salina de NaCl.

Tabela 7: Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento dos nanocompósitos em diferentes concentrações de soluções salinas de NaCl.

		Hidrogel 0 %			Hidrogel 10 %			Hidrogel 20 %		
		n	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^2/\text{h)}$	n	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^2/\text{h)}$	n	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^2/\text{h)}$
H ₂ O		0,660	0,190	6,090	0,534	0,270	5,500	0,570	0,270	8,580
NaCl	0,025 mol/L	0,537	0,220	2,565	0,509	0,280	3,560	0,440	0,345	3,108
	0,05 mol/L	0,534	0,221	2,292	0,503	0,284	3,559	0,449	0,340	3,767
	0,10 mol/L	0,528	0,227	2,150	0,509	0,285	3,726	0,445	0,338	2,976
	0,15 mol/L	0,526	0,227	2,404	0,499	0,296	3,624	0,456	0,330	3,401
	0,20 mol/L	0,542	0,219	2,756	0,505	0,287	3,951	0,437	0,366	3,617

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 8 pode-se observar que os parâmetros cinéticos analisados são significativamente influenciados pela carga iônica da solução de intumescimento. Para as amostras de hidrogéis analisadas, observa-se que os valores de n diminui com o aumento da carga iônica. Para os valores de k , verificou-se que a velocidade

de absorção de água aumenta significativamente com o aumento da carga iônica, isto pode estar relacionado com a alta densidade de cargas positivas, acarretando em ligações fortes com a rede do hidrogel, proporcionando pontos de reticulações e aumentando a rigidez das cadeias (LING, et. al., 2009). Além disso, observa-se que o incremento do teor de argila provoca efeito semelhante nos parâmetros n e k , o que corrobora com a hipótese de que pontos de reticulações afetam significativamente o mecanismo e a absorção de água pelos nanocompósitos. E ainda, se analisarmos o D , nota-se que os valores da taxa de absorção de água tende a diminuir com o aumento da carga iônica para ambos os hidrogéis analisados.

Tabela 8: Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento em diferentes soluções salinas (NaCl, CaCl₂ e AlCl₃).

Concentração		Hidrogel 0 %			Hidrogel 10 %			Hidrogel 20 %		
		n	k (h ⁻¹)	D (10 ⁻³ cm ² /h)	n	k (h ⁻¹)	D (10 ⁻³ cm ² /h)	n	k (h ⁻¹)	D (10 ⁻³ cm ² /h)
H ₂ O		0,660	0,190	6,090	0,534	0,270	5,500	0,570	0,270	8,580
NaCl	0,15 mol/L	0,526	0,227	2,404	0,499	0,296	3,624	0,456	0,330	3,401
CaCl ₂	0,15 mol/L	0,527	0,233	2,671	0,473	0,311	2,885	0,421	0,399	3,476
AlCl ₃	0,15 mol/L	0,391	0,423	1,802	0,344	0,473	1,504	0,322	0,457	1,116

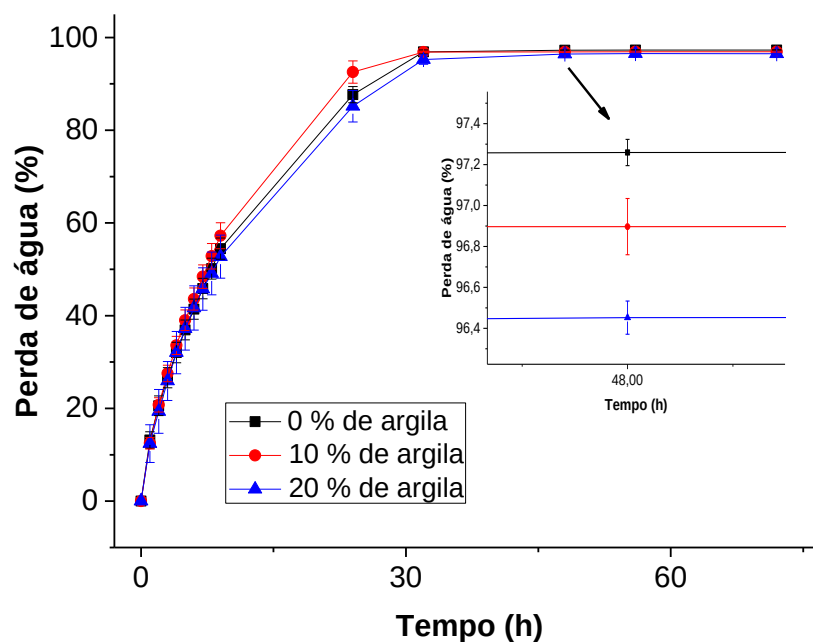
Fonte: Próprio autor.

5.1.10. Parâmetros da constante de perda de água associado à cinética de perda de água no equilíbrio Q_{eq} (g/g)

O aumento da concentração de nanoargila na matriz polimérica foi analisado com relação à perda de água dos hidrogéis intumescidos em equilíbrio, assim como a constante de perda de água (Tabela 9). As curvas cinéticas de perda de água estão sendo mostradas na Figura 34. Tais análises auxiliarão no entendimento da velocidade de liberação, porosidade e capacidade de permeabilidade e poderá

contribuir nos estudos da segunda etapa desse trabalho, ou seja, no estudo da aplicação dos hidrogéis e nanocompósitos na germinação de semente de alface.

Figura 34: Perda de água em função do tempo para hidrogéis de AAm-CMC com diferentes concentrações de nanoargila (0-20 %).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Parâmetros obtidos da cinética de liberação de água com diferentes concentrações de nanoargila.

Nanoargila	Q_{eq} (g/g)	k (h^{-1})
0%	$97,29 \pm 0,05$	$35,06 \pm 1,43$
10%	$96,91 \pm 0,14$	$31,32 \pm 1,69$
20%	$96,51 \pm 0,07$	$27,32 \pm 1,25$

Fonte: Próprio autor.

Por meio da Tabela 9 pode-se perceber que a adição de nanoargila diminuiu os valores de Q_{eq} e k , diminuindo assim a perda de água no equilíbrio e a velocidade de liberação da água. Ou seja, os nanocompósitos apresentam uma perda de água

mais controlada em relação aos hidrogéis sem nanoargila. Desta forma, os parâmetros analisados são influenciados pela presença de nanoargila nos hidrogéis.

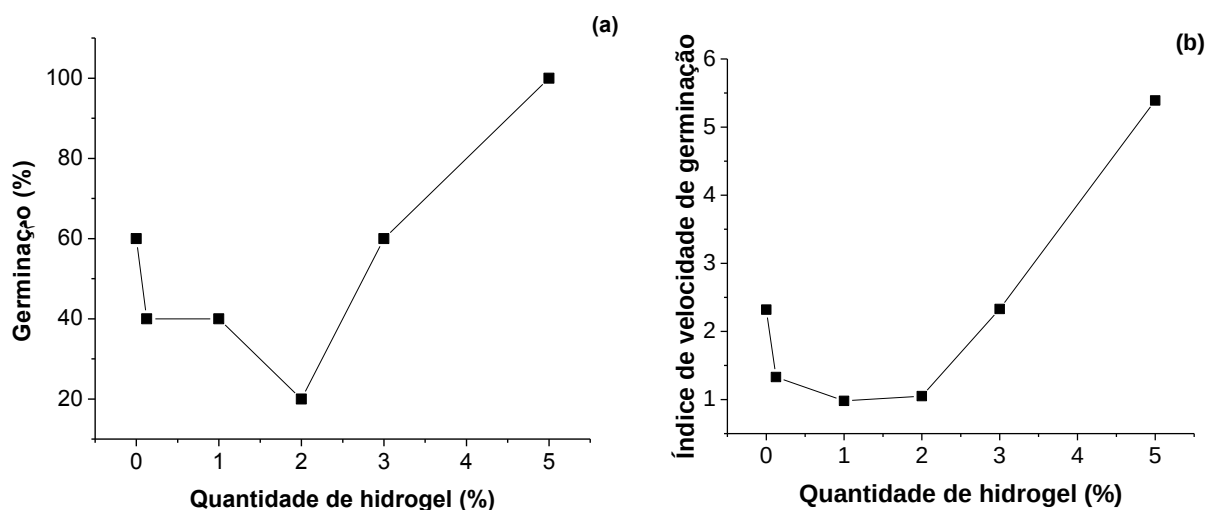
5.2. Aplicações dos nanocompósitos na germinação de sementes de alface.

5.2.1. Aplicação do hidrogel de AAm e CMC na germinação de semente de alface

Com a aplicação do hidrogel, observou-se que após 3 dias de semeadura, as primeiras germinações de sementes de alface apresentaram resultados positivos com a quantidade 5 % de hidrogel incorporado no substrato com relação às demais quantidades testadas. Portanto, a presença do hidrogel melhorou a eficiência da germinação da semente.

Após 23 dias da semeadura, os resultados dos parâmetros analisados apontaram diferenças significativas para mudas de alface (*Lactuca sativa*) em hidrogéis sintetizados com AAm e CMC incorporados ao substrato. Os dados mostraram que as aplicações de diferentes dosagens de hidrogel proporcionaram respostas diferentes das mudas produzidas em bandeja poliestireno (200 células) para as variáveis: índice de velocidade de germinação (Figura 35a) e porcentagem de germinação (Figura 35b).

Figura 35: (a) Porcentagem de germinação e (b) índice da velocidade de germinação em função de diferentes quantidades de hidrogéis sintetizados com AAm e CMC, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar conforme a Figura 35, que pequenas quantidades de hidrogel (0,125 a 2 %) prejudicam a germinação e o índice de velocidade de germinação. Segundo Navroski (2013) a porosidade de um substrato é o espaço onde água, raiz e ar estão presentes. A porosidade pode ser classificada em macroporos que é o espaço entre os agregados do substrato e microporos que é o espaço dentro dos agregados. O autor descreve também que a porosidade deve apresentar um bom equilíbrio entre os macroporos (retém o ar) e os microporos (retém água). Portanto, nessas composições, os hidrogéis podem estar ocupando os macroporos prejudicando a circulação de ar (aeração) no meio do substrato. Por outro lado, acima de 3 % da quantidade de hidrogel incorporado ao substrato houve um aumento significativo, tanto na porcentagem de germinação como no índice de velocidade de germinação. Portanto, a concentração de 5 % demonstrou ser a melhor no processo germinativo da alface (*Lactuca sativa*). Isto pode estar relacionado com a maior disponibilidade de água, maior expansão do substrato, maior porosidade e menor densidade, causada pela presença do hidrogel. Vale ressaltar que de acordo com a literatura, doses elevadas de hidrogel podem prejudicar a germinação e o desenvolvimento do sistema radicular, pois proporciona umidade excessiva ao substrato (Hafle, et. al., 2008, Moreira, et. al., 2010 e Souza, et. al., 2013). Segundo Siqueira, et. al., (2013), doses acima de $1,5 \text{ g/kg}^{-1}$ de um condicionador de solo a base de poliacrilamida, conhecido comercialmente como Forth Gel[®] e incorporado ao substrato comercial Basaplant Florestal[®] no plantio de moringa (*Moringa oleifera*), prejudicou o índice de velocidade de germinação, quando comparado com quantidades menores de hidrogel. Hafle, et. al., (2008) observou que doses acima de $4,5 \text{ g/L}^{-1}$ de hidrogel (Ecogel VEG[®]) incorporado ao substrato para produção de mudas de maracujazeiro doce, interferem negativamente no enraizamento e no desenvolvimento das mudas, devido o excesso de água disponível no meio da cultura.

Por outro lado, quando aplicada à dosagem ideal resultados positivos podem ser observados. Segundo Cavalcante, et. al., (2015), o uso de um polímero comercial (Aguasasorb[®]) (1 g/kg^{-1} de substrato) no cultivar de melancia (Crimson Sweet) melhorou o índice de velocidade de germinação, o que resultou em uma uniformidade de emergência e em mudas de porte homogêneo, enquanto doses mais elevadas do hidrogel prejudicaram a emergência da planta cultivada,

provavelmente devido o excesso de água. Portanto, o uso do hidrogel em altas quantidades pode prejudicar o desenvolvimento das plantas. Por isto, a importância de se determinar a dose ideal a ser aplicada.

Pode se observar que os parâmetros analisados com relação à altura da parte aérea (APA), massa fresca total (MFT) e o número de folhas (NF) apresentaram tendência positiva com a aplicação de 5 % dos hidrogéis de AAm e CMC incorporados ao substrato com relação ao controle (Tabela 10). Isto pode estar relacionado com o fato de haver maior disponibilidade de água na presença de maiores doses de hidrogéis (ALVES, 2009). Segundo Siqueira, et. al., (2013), a aplicação da dose ideal de hidrogel adicionado ao substrato no cultivo de moringa (*Moringa oleífera*) apresentam resultados positivo significativos com relação à massa fresca total, em função das principais características do hidrogel, que aumenta a porosidade total, não afeta a disponibilidade hídrica e proporciona aumento do volume de água de reserva do substrato, favorecendo o melhor desempenho da parte aérea das plantas.

Tabela 10: Valores dos parâmetros analisados para as diferentes concentrações de hidrogéis de PAAm e CMC.

Hidrogel (%)	AT (cm)	APA (cm)	TR (cm)	MFT (g)	MST (g)	DC (mm)	NF
0	10,55 ± 1,20	2,7 ± 0,63	6,5 ± 0,56	0,05 ± 0,013	0,0035 ± 0,0014	0,660 ± 0,0362	3,3 ± 0,577
0,125	9 ± 2,82	3,7 ± 1,70	5,3 ± 1,13	0,05 ± 0,037	0,0031 ± 0,016	0,723 ± 0,0580	3,5 ± 0,707
1	8,75 ± 1,06	3,05 ± 0,92	5,7 ± 0,14	0,04 ± 0,015	0,0021 ± 0,0009	0,670 ± 0,085	3,5 ± 0,707
2	10,9 ± 0	3,5 ± 0	7,4 ± 0	0,07 ± 0,016	0,0039 ± 0	0,651 ± 0	3,0 ± 0
3	10,2 ± 1,47	3,75 ± 0,07	5,8 ± 1	0,07 ± 0,016	0,0037 ± 0,0011	0,650 ± 0,0364	3,6 ± 0,577
5	8,5 ± 3,53	3,86 ± 0,44	4,6 ± 0,85	0,07 ± 0,005	0,0035 ± 0,0005	0,655 ± 0,0173	3,8 ± 0,447

Altura total (AT), Altura da parte aérea (APA), tamanho da raiz (TR), massa fresca total (MFT), massa seca total (MST), diâmetro do caule (DC) e número de folhas (NF).

Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar que apesar da concentração de 5 % de hidrogel utilizada ter apresentado o resultado de menor tamanho de raiz, a mesma apresentou um maior número de ramificações com relação ao controle, pois o sistema radicular da planta cresce na direção do hidrogel inserido no substrato, o que proporciona maior superfície de contato entre a raiz com a fonte de água facilitando a formação desta e sua absorção (BARBOSA 2011). Huttermann et al. (1999) observou que além de um maior desenvolvimento da cultura na presença de hidrogel, o sistema radicular, apresentou um maior número de raízes.

Navroski, et. al., (2015) relatou que as maiores doses de hidrogel aplicadas no crescimento de *Eucalyptus dunnii*, proporcionaram maior massa de raízes e maior formação das mesmas, provavelmente devido à maior disponibilidade de água. Portanto, a aplicação de 5 % de hidrogel com relação ao substrato no plantio de alface melhorou a germinação e o desenvolvimento da quantidade de raízes da planta, o que proporciona maior desenvolvimento, crescimento e sobrevivência da mesma em campo.

5.2.2. Aplicação dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila na germinação de alface

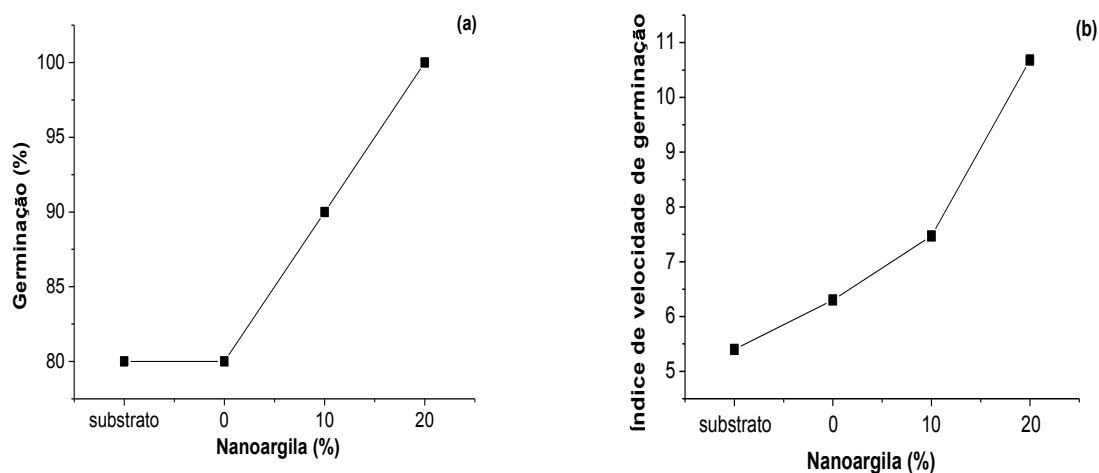
A adição de hidrogel ao substrato pode melhorar a porosidade do mesmo, ou seja, diminui a compactação do substrato, diminuindo assim, a densidade do meio de cultivo, isto proporciona uma melhor aeração (trocas gasosas O₂ e CO₂) e uma boa condutividade hidráulica, proporcionando um melhor processo germinativo e desenvolvimento de um determinado cultivo (VIEIRA e PAULETTO, 2007; GOMES, 2006 e MARTYN e SZOT, 2001).

A quantidade de hidrogel utilizada foi determinada a partir da investigação dos parâmetros referente à aplicação dos hidrogéis sintetizados com poliácridamida (PAAm) e polissacarídeo (CMC). Portanto, a quantidade utilizada para a aplicação foi de 5 % com relação ao substrato. Observou-se após 3 dias de semeadura, que a presença de nanoargila na matriz polimérica proporcionaram resultados positivos na germinação de sementes de alface, sendo que, o nanocompósito sintetizado com 20 % de nanoargila incorporado no substrato demonstrou o melhor desempenho com

relação aos demais tratamentos analisados. Sendo um resultado promissor a ser pesquisado futuramente.

Foi observado também que após 23 dias de semeadura, os nanocompósitos sintetizados com diferentes concentrações de nanoargila proporcionaram um aumento significativo na porcentagem de germinação (Figura 36a) e no índice de velocidade de germinação (Figura 36b).

Figura 36: (a) Porcentagem germinação (%) e (b) índice de velocidade de germinação em função de diferentes concentrações de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Para os demais parâmetros analisados, os resultados da aplicação dos nanocompósitos sintetizados com 20 % de nanoargila indicaram um ligeiro incremento em relação ao hidrogel puro. Porém, devido ao erro experimental ser relativamente alto, preferiu-se tratar esse incremento como uma tendência. Pode-se observar que o número de folhas analisadas apresentou uma tendência em aumentar com relação ao aumento de nanoargila nos nanocompósitos (Tabela 11). Tais resultados podem estar relacionados com o fato de o nanocompósito proporcionar uma disponibilidade de água mais controlada, mantendo o meio de cultivo, ou seja, o substrato com uma umidade constante, por um período de tempo maior. Outro fator é a alta capacidade de troca iônica que os nanocompósitos possuem com o aumento de nanocargas de argila na matriz do polímero. Além disso, a nanoargila pode atuar como barreira para um controle de liberação. De

acordo com Bortolin (2013) altas concentrações de montmorilonita na matriz polimérica dos hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose garantem uma alta capacidade de troca iônica, permitindo o carregamento e liberação de altas quantidades de nutrientes. Segundo o mesmo autor, o argilomineral atua também como uma barreira no controle de liberação, o que possibilita um tempo maior para o processo de dessorção de nutrientes. Portanto a presença de nanoargila na matriz dos hidrogéis estudados aqui pode reduzir a lixiviação de nutriente presente no substrato durante o processo de rega, proporcionando uma melhor disponibilidade de nutrientes no meio de cultivo, através da liberação controlada do mesmo.

Tabela 11: Valores dos parâmetros analisados dos nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila.

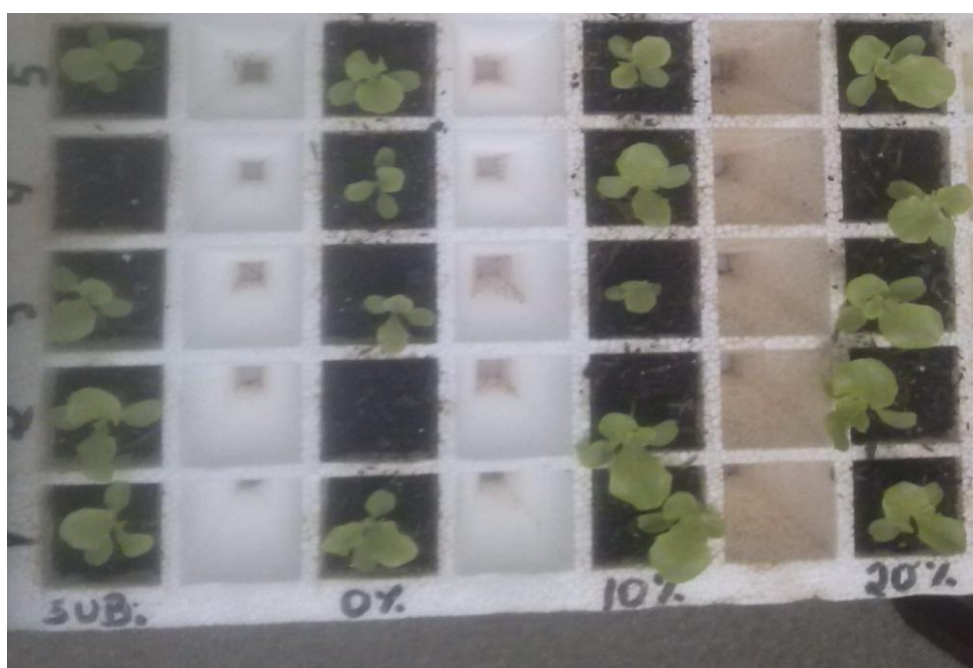
	Substrato (controle)	Hidrogel 0 %	Hidrogel 10 %	Hidrogel 20 %
Altura total da planta (cm)	9,41 ± 0,58	8,43 ± 0,64	8,42 ± 1,29	10,21 ± 0,93
Altura da parte aérea da planta (cm)	2,10 ± 0,19	2,0 ± 0,18	2,1 ± 0,35	2,6 ± 0,37
Tamanho da raiz (cm)	7,33 ± 0,65	6,26 ± 0,49	6,48 ± 0,75	7,44 ± 0,67
Massa fresca (g)	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,05	0,16 ± 0,03
Massa seca (g)	0,0076 ± 0,0007	0,0078 ± 0,0017	0,0061 ± 0,0030	0,0106 ± 0,0017
Medida do caule (mm)	0,93 ± 0,04	0,95 ± 0,12	0,84 ± 0,07	0,99 ± 0,06
Número de folhas	4 ± 0	4 ± 0	4,1 ± 0,3	4,4 ± 0,5

Fonte: Próprio autor.

Além disso, a incorporação dos nanocompósitos no substrato influenciou positivamente no desenvolvimento (Figura 37) e no sistema radicular das mudas de alface (Figura 38a). Foram observadas também pequenas quantidades de hidrogel fixados nas raízes das mudas (Figura 38b). É provável que hidrogel fixado nas

raízes das mudas, melhore a eficiência do uso da água, através de um maior contato da raiz com uma fonte de água que está disponível para as mudas, permitindo assim, melhores condições de sobrevivência e desenvolvimento da muda. Estes resultados são consistentes com o de Hillary Agaba, et. al., (2011), que observou que a aplicação de um polímero hidrorretentor no crescimento de um capim (*Agrostis stolonifera*) aumentou o desenvolvimento e a quantidade de raiz, formando algumas agregações dos fragmentos do hidrogel nas raízes. A aplicação de hidrogel de poliacrilamida na germinação de sementes de gramíneas australiana (*Metallophyte*) aumenta a porcentagem de germinação e desenvolvimento radicular, devido à liberação gradativa de água para as raízes da planta (GUTERRES, et. al., 2013). Portanto, o hidrogel em contato com a raiz desempenha um papel importante na disponibilidade de água no sistema de cultivo.

Figura 37: Desenvolvimento das mudas de hortaliça cultivadas com hidrogéis sintetizados com diferentes concentrações de nanoargila.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38: (a) Diferença da quantidade de raiz em relação ao substrato (controle) e nanocompósito com 20 % de argila, e (b) pequenas quantidades de nanocompósito fixado na raiz da planta, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

A análise do grau de intumescimento em água destilada permitiu observar que a presença de nanocarga de argila nas matrizes dos hidrogéis apresentou menor absorção de água. Observou-se ainda, que a quantidade de água liberada dos mesmos hidrogéis analisados diminuiu e se tornou mais controlada com o aumento da concentração de nanoargila. Constatou-se também que o grau de intumescimento diminuiu em soluções salinas e, além disso, o aumento de carga iônica contribuiu também para menor absorção de água independente da concentração de nanoargila na matriz polimérica.

Os parâmetros cinéticos analisados no intumescimento em água destilada demonstraram que a difusão nos nanocompósitos se comportou preferencialmente de forma *Fickiana*. Constatou-se também que a constante de difusão tende a aumentar na presença de nanoargila na matriz polimérica. Notou-se ainda, que os parâmetros cinéticos foram significativamente influenciados em meios salinos quando comparado com água destilada.

Através dos resultados de FTIR verificou-se picos no hidrogel referentes ao monômero (AAm), reticulador (MBAAm) e o polissacarídeo (CMC) usados na síntese do mesmo. E ainda, nos nanocompósitos notou-se o aparecimento e intensificação de picos característicos da nanoargila e do hidrogel de PAAm e CMC. A análise de EDX comprovou a presença da nanoargila na matriz do polímero.

A análise de difração de raios-x permitiu notar um deslocamento de pico 2θ nos nanocompósitos, evidenciando que as plaquetas de nanoargila se encontram intercalada na matriz do polímero.

As análises de micrografia de MEV mostraram que as amostras dos hidrogéis são porosas, com poros de tamanhos diferentes. E o aumento da concentração de nanoargila na matriz polimérica produziu um aumento na densidade de poros. A análise térmica apresentou que para todas as amostras de hidrogéis estudadas a degradação começou em aproximadamente a 200 °C

O uso do hidrogel e dos nanocompósitos no substrato utilizado para a produção de mudas de alface permitiu concluir que a melhor quantidade de hidrogel de PAAm e CMC foi de 5 % em relação ao substrato. A presença de argila cloisita- Na^+ na matriz do hidrogel proporcionou resultados positivos em todos os parâmetros analisados referentes à produção das mudas. O nanocompósito contendo 20 % de argila em sua matriz foi o que obteve melhores resultados.

Os resultados obtidos demonstram que os nanocompósitos otimizarão a produção, o desenvolvimento e qualidade das mudas desta hortaliça, demonstrando ser um produto promissor para a aplicação na agricultura.

7. ETAPAS FUTURAS

Planeja-se aplicar os nanocompósitos intumescidos em água e diferentes concentrações de fertilizantes e incorporá-los em diferentes solos, no plantio de mudas transplantadas de árvores nativas ou flores e avaliar o desempenho das mudas cultivadas com hidrogel.

8. REFERÊNCIAS

ABD EL-MOHDY, H. L. Water sorption behavior of CMC/PAM hydrogels prepared by γ -irradiation and release of potassium nitrate as agrochemical. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 1094-1102, 2007.

AGABAL, H.; ORIKIRIZA, L. J. B.; OBUA, J.; KABASA, J. D.; WORBES, M.; HUTTERMANN, A. Hydrogel amendment to sandy soil reduces irrigation frequency and improves the biomass of *Agrostis stolonifera*. **Agricultural Sciences**, v. 2, p. 544-550, Uganda, 2011.

AGUZZI, C.; CEREZO, C.; VISERAS, C.; CARAMELLA, C. Use of Clay as drug delivery systems: possibilities and limitations. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 22-36, Paiva, 2007.

ALVES, M. E. B. **Disponibilidade e demanda hídrica na produtividade da cultura de Eucalipto**. 2009. 136f. Tese (Doutorado em Meteorologia agrícola).-Departamento de agronomia, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

ALVES, T. V. G. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-co-metilcelulose com sistemas carreadores de cloridrato de propranolol**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêutica) - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VELENZUELA-DÍAZ, R. SCENARIO OF THE Brazilian academic research into nanocomposites polymer/clay and trends for the future. **Polimeros**, v. 21, p. 443-452, São Carlos, 2011.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização óptica, morfológica e mecânica de hidrogéis de poliacrilamida com material eletro-óptico confinado: polímero condutor e cristais líquidos**. 2005. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

AOUADA, Fauze Ahmad. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

AOUADA, F. A.; BORTOLIN, A.; MOURA, M. R.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. Synthesis and characterization of novel pH sensitive PAAm-CMC hydrogels and their applications in the controlled release of fertilizer. **Hysrogels: Synthesis, Characterization and aplications**. Editor: Câmara e Ferreira., 2012.

AOUADA, F. A; MOURA, M. R; ORTS, W. J; MATTOSO, L H C. Preparation and Characterization of Novel Micro- and Nanocomposite Hydrogels Containing Cellulosic Fibrils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 9433-9442, 2011.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A. Uso de hidrogel na agricultura. **Revista do Progarama de Ciências Agro-Ambientais**, v. 1, p. 23 – 31, Mato Grosso, 2002.

AZEVEDO, M. M. M. **Sistemas poliméricos de liberação controlada utilizando micro e nanopartículas encapsulando violaceína: caracterização, atividade biológica, conseqüências e perspectivas**. 2005, 177f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química-Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

AZEVEDO Glauce Taís de Oliveira Sousa. **Produção de mudas clonais de *Eucalyptus spp.* com polímero hidroretentor incorporado ao substrato**. 2014. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

BAO, Y.; MA, J.; LI, N. Synthesis and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 76-82, 2011.

BARBOSA, T. C.; RODRIGUES, R. R.; COUTO, H. T. Z. Tamanho do recipiente e o uso de hidrogel no estabelecimento de mudas de espécies florestais nativas. **Hoehnea**, v. 40, p. 537-556, 2013.

BARDAJEE, G. R.; HOOSHYAR, Z. One-pot synthesis of biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticles/hydrogel based on salep: Characterization and drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 741–751, 2014.

BERNARDI, M. R.; SPEROTTO JR, M.; DANIEL, O.; VITORINO, A. C. T. Crescimento de mudas de *Corymbia citriodora* em função do uso de hidrogel e adubação. **Cerne**, v. 18, p. 67–74, Dourados, 2012.

BORTOLIN, A. **Desenvolvimento de nanocompósito baseados em hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas**. 2014, 75f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2014.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Ivestigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito d carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros**, v. 22, p. 311-317, 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3.^a Ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CAVALCANTE E. C. dos S., LIMA M. N. R., SILVA V. D., FERREIRA T. S. D., DIAS D. N., ARAGÃO A. C., Produção de mudas de melancia em substrato com polímero hidroabsrovente no vale do São Francisco. **III Inovagri International Meeting**, Fortaleza: Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia, 2015, p 3150-3156.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argila especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. **Química Nova**, v.30, p.1282-1294, São Paulo. 2007.

CORNEJO-BRAVO, J. M.; MAGANÃ, H.; PALOMINO, K.; LOENZO, C. A.; CONCHEIRO, A.; BUCIO, E. Radiation-grafting of acrylamide onto silicone rubber films for diclo-fenac delivery. **Radiation Physics and Chemistry**, v.107, p.164-170, México, 2015.

DRANSKI, J. A. L.; JUNIOR, A. S. P.; CAMPAGNOLO, M. A.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M. Sobrevivência e crescimento do pinhão-mansão em função do método de aplicação e formulações de hidrogel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 537–542, 2013.

EL-MOHDY, H. L. A. Water sorption behavior of CMC/PAM hydrogels prepared by γ -irradiation and release of potassium nitrate as agrochemical. **ScienceDirect**, v.67, p.1094-1102, Egypt, 2007.

FAN, R.; LUO, J.; YAN, S.; ZHOU, Y.; ZHANG, Z. Effects of biochar and super absorbent polymer on substrate properties and water spinach growth. **Pedosphere**, v. 25; p. 737-748; Nanjing; 2015.

FREEMAN, B. D.; WU, Y-H. Structure, water sorption, and transport properties of crosslinked N-vinyl-2-pyrrolidone/N,N'-methylenebisacrylamide films. **Journal of Membrane Science**, v. 344, p. 182-189, United States, 2009.

FERRAZ, C. C. **Desenvolvimento de uma membrana nanoestruturada à base de poliacrilamida para veiculação de proteínas**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FONSECA Maria José de Oliveira.; **Estudo da hidrólise ácida com ácido clorídrico em água e etanol na qualidade da polpa de *Eucalyptus* spp. e *Pinus***

spp. para aplicação na produção de papel de impressão e carboximetilcelulose (CMC). 2014. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Departamento de Engenharia, Universidade do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2014.

FONTENO, W.C.; BILDERBACK, T.E. Impact of hydrogel on physical properties of coarsestructured horticultural substrates. *Journal American Society. Horticulture Science*, v.118, n.2, p.217-222, 1993.

FU S.; YIMING Z.; ZHANG L.; ZHAN H. Superabsorbente nanocomposite hydrogels made of nanofibrillar carboxylated cellulose and CMC-gp (AA-co-AM). *Carbohydrate Polymers*, v. 97, p. 429-435; Guangzhou, 2013.

FU X.; QUTUBUDDIN S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, v.42, p.807-813, Cleveland, 2001.

GHOSH, P; CHAKRABARTI, A; SIDDHANTA, S.K. Studies on stable aqueous polyaniline prepared with the use of polyacrylamide as the water soluble support polymer. *European Polymer Journal*, v. 35, p.803-813, 1999.

GOMES, E. C. **Avaliação de doses do polímero “hidratassolo” na produção de mudas de Sabiá (*Mimosa caesalpinifolia Benth*) sob diferentes frequências de irrigação, em dois solos do cariri cearense.** 2006. 47f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2006.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, J; GOMES, J; MENEZES, R. R; NEVES, G. A; FERREIRA, H.C; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. *Cerâmica*, v. 60, p. 316-322, 2014.

GUILHERME, M. R. **Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água**. 2006. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

GUISEPPI, A. Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. **Biomaterials**, v. 31, p.2701-2716, 2010.

GUTERRES, J.; ROSSATO, L.; PDMENZKY, A.; DOLEY, D.; WHITTAKER, M.; SCHMIDT, S. Micron-size metl-bendung hydrogel particles improve germination and radicle elongation of Australian metallophyte grasses in mine waste rock and tailings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248, p. 442-450, 2013.

HAFLE, O. M.; CRUZ, M. C. M.; RAMOS, P. S.; RAMOS J. D.; RAMOS, V. A. Produção de mudas de maracujazeiro-doce através da estaquia utilizando polímeros hidrorretentor. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 3, p. 232-236, Recife, 2008.

HARBI, A. R.; OMRAN, A. M.; SHALABY, A. A.; CHOUDHARY, M. I. Efficacy of a hydrophilic polymer declines with time in greenhouse experiments. **Hort Science**, v. 34, p.223–224, 1999.

HE R., WANG J. Formation and evolution of interpenetrating networks of anion Exchange membranes based on quaternized chitosan and copolymer poly(acrylamide)/polystyrene. **Solid State Ionics**, v.278, p.49-57, China. 2005.

HILLARY, A.; ORIKIRIZA, L. J. B.; OBUA, J.; KABASA, J. D.; WORBES, M.; HUTTERMANN, A. Hydrogel amendment to sandy soil reduces irrigation frequency and improves the biomass of *Agrostis stolonifera*. *Agricultural Sciences*, v. 2, p. 544-550, 2011.

HUTTERMANN, A.; ZMORODI, M.; REISE, K. Addition of hydrogels to soil forprolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. **Soil and Tillage Research**, v 50, p.295-304, 1999.

JAMES, E. A.; RICHARDS, D. The influence of iron source on the water-holding properties of potting media amended with water-absorbing polymers. **Scientia Horticulturae**. v.28, p.201- 208, 1986

KALAGASIDIS KRUSIC, M.; DZUNUZOVIE, E.; TRIFUNOVIC, S.; FILIPOVIC, J. Polyacrilamide and poly(itaconic acid) complexes. **European Polymer Journal**, v. 4, p. 793-798. 2004.

KOUPAI, J. A.; ESLAMIAN, S. S.; KAZEMI, J. A. Enhancing the available water content in unsaturated soil zone using hydrogel, to improve plant growth indices. **Ecohydrology e Hydrobiology**, v.8, p. 67- 75, 2008.

LEE, B. K.; SHARMA, A. K. Lead sorption onto acrylamide modified titanium nanocomposite from aqueous media. **Journal of Environmental Management** , v.128, p.787-797, Korea, 2013.

LI, P.; KIM, N. H.; SIDDARAMAJAH; LEE, J. H. Swelling behavior of polyacrilamide/laponite Clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property. **Composites Part. B: Engineering**, v.40, p. 275-283, Jeonbuk, 2009.

LIANG, R.; YUAN, H.; XI, G.; ZHOU, Q. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 181-187, 2009.

LIN, R; LI, A; LU, L; CAO, Y. Preparation of bulk sodium carboxymethyl cellulose aerogels with tunable morphology. **Carbohydrate Polymers**, v.118, p. 126-132, 2015.

LIU, F.; MA, H.; XING, S.; DU, Z.; MA, B.; JING, D. Effects of super-absorbent polymer on dry matter accumulation and nutrient uptake of *Pinus pinaster* container seedlings. **Journal of Forest Research**, v. 18, p. 220–227, 2012.

LIU, M.; WU, L. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p.240-247, 2008.

LIU, M., WU, L., Slow-release potassium silicate fertilizer with the function of superabsorbent and water retention. **Industrial & Engineering Chemistry**.v.46, p. 6494-6500. China, 2007.

MAGALHÃES, A. S. G. **Síntese e caracterização de hidrogéis super absorventes à base de acrilamida e acrilato de sódio**. 2009. 205f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, Madison, v.2, p.176-177,1962.

MAHDAVINIA, G. R.; POURJAVADI, A.; HOSSEINZADEH, H.; ZOHURIAAN, M. J. Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt-and pH-responsiveness properties. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1399-1407, 2004.

MAISANABA, S.; PICRDO, S.; PUERTO, M.; PRADENA, D. G.; CAMEÁN, A. M.; JOS, A. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. **Environmental Research**, v. 138, p. 233-254, Sevilha, 2015.

MALLAKPOUR, S.; DINARIL, M. Biomodification of Cloisite Na1 with L-Methionine Amino Acid and Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Organoclay Nanocomposite Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.1 24, p. 4322–4330. Iran. 2012.

MARQUES, P. A. A.; BARTOS, R. O. Uso de diferentes doses de hidrogel para produção de mudas de pimentão. **Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia**, v. 3, p. 39-48, 2010.

MARTYN, W.; SZOT, P., Influence of superabsorbents on the physical properties of horticultural substrates. **International Agrophysics**, v. 15, p. 87-94, Poland, 2001.

MELO, F. M. A. **Preparação e caracterização de nanocomposito quitosana/bentonita**. 2010. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia dos materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade de Campinas Grande, Campinas Grande, 2010.

MENDONÇA, T. G.; URBANO, V. R.; PERES, J. G.; SOUZA, C. F. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. **Water Resources and Irrigation**, v. 2, p. 87-92, Bahia, 2013.

MEWS, C. L.; SOUSA, J. R. L.; AZEVEDO, G. T. O. S.; SOUZA, A. M. Effect of hydrogel and urea on the seedling production of *Handroanthus ochraceus* (cham.) Mattos. **Floresta Ambient**, v. 22, p. 107-116, 2015.

MOHSEN, M.; MAZIAD, N. A.; GOMAA, E.; ALY, E. H.; MOHAMMED, R. Characterization of Some Hydrogels Used in Water Purification: Correlation of Swelling and Free-Volume Properties. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 5, p. 79-88, Abbassia-Egypt, 2015.

MONTEIRO, M. M. **Efeito do hidrogel em plantios de mudas nativas do cerrado para recuperação de áreas degradada pela mineração no distrito federal**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MOREIRA, R. A.; RAMOS, J. D.; CRUZ, M. C. M; VILLAR, L.; HAFLE, O. M. Efeito de doses de polímero hidroabsorvente no enraizamento de estacas de amoreira. **Revista Agrarian**, v. 3, p. 133-139, Lavras-MG, 2010.

MOURA, M. R. **Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato-Ca²⁺ e poli(Nisopropil acrilamida), do tipo IPN e**

semi-IPN, 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

MIKKELSEN, R. L.; BEHEL JR, A. D.; WILLIAMS, H. M. Addition of gel-forming hydrophilic polymers to nitrogen fertilizer solutions. **Fertilizer Research**, v. 36, p. 55-61, 1993.

MIKKELSEN, R. L.; BEHEL, A. D.; WILLIAMS, H. M. Using hydrophilic polymers to improve uptake of manganese fertilizers by soybeans. **Fertilizer Research**, v. 41, p. 87- 92, 1995.

NAGPAL, M., SINGH, S. K., MISHRA, D., Superporous hybrid hydrogels based on polyacrylamide and chitosan: Characterization and *in vitro*/drug release. **International Journal of Pharmaceutical**, v. 3, p. 88-94, India. 2013.

NATKANSKI, P.; KÚSTROWSKI, P.; BIALAS, A.; PIWOWARSKA, Z.; MICHALIK, M. Thermal stability of montmorillonite polyacrylamide and polyacrylate nanocomposites and adsorption of Fe (III) ions. **Applied Clay Science**, v. 76, p. 153-157. 2013.

NAVROSKI, M. C.; ARAUJO M. M.; FIOR, C. S.; CUNHA, F. S; BERGHETTI, A. L. P.; PEREIRA, M. O. Hidrogel enables use of reduction of irrigation and improves the initial growth of *Eucalyptus dunnii* Maiden seedlings. **Scientia Forestalis**, v. 43, p. 106-113, 2015.

NAVROSKI Maecio Carlos. **Hidrogel como condicionador de substrato para produção de mudas de *Eucalyptus dunnii* Maiden**. 2013. 224f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

OLAD, A.; RASHIDZADEH, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 269-278, Iran, 2014.

OLIVEIRA, A. F. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes e esferas obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio em processos de liberação controlada de nutrientes**. 2009. 150f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PAIVA, L. B.; MORADES, A. R.; DIAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, Campinas, 2008.

PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 50, p. 27-46, 2000.

PIEVE, L. M.; GUIMARÃES, R. J.; ASSIS, G. A.; AMATO, G. A. S.; CORRÊA, J. M. Uso de polímero hidrorretentor na implantação de cafeeiros. **Coffee Science**, v. 8, p. 314-323, 2013.

RAAFAT, A. I., EID, M., EL-ARNAOUTY, M. B., Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 283, p. 71-76, Egypt, 2012.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 269-278, Tabriz, 2014.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, v. 5, p. 37-42, United States, 1987.

RODRIGUES, F. H. A.; BRITO, C. W. Q.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; MUNIZ, E. C.; Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito

da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**, v. 36, p. 40-45, São Paulo, 2013.

SAAD, J. C. C.; LOPES, J. L. W.; SANTOS, T. A. Manejo hídrico em viveiro e uso de hidrogel na sobrevivência pós-plantio de *Eucalyptus urograndis* em dois solos diferentes. **Engenharia Agrícola**, v. 26, p. 404-411, 2009.

SAVI, T.; MARIN, M.; BOLDRIN, D.; INCERTI, G.; ANDRI, S.; NARDINI, A. Green roofs for a drier world: Effects of hydrogel amendment on substrate and plant water status. **Science of The Total Environment**, v. 490, p. 467-476, Italy, 2014.

SANTOS, S. M. **Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi**. 2011. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SHARAF, S.; HEBEISH, A.; HASHEM, M.; EL-HADY, M. M. A. Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 407-413, Egypt, 2013.

SMIDERLE, O. J.; SALIBE, A. B.; HAYASHI, A. H.; MINAMI, K. Produção de mudas de alface, pepino e pimentão em substratos combinado areia, solo e plantmax. **Horticultura Brasileira**, v. 19, p. 253-257, Brasília, 2001.

SILVA, F. P. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poli[(Nisopropilacrilamida)-co-(ácido metacrílico)] e sua aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos**. 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

SIQUEIRA, I. T. D. ; REGIS, E. B. de M ; ELOI, D. C. M. . Efeito de um condicionador hídrico adicionado ao substrato no crescimento de plântulas de moringa. In: XIII JORNADA DE ENSINO, Pesquisa e Extensão JEPEX, 2013, Recife. **Anais da XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2013.

SOLHI, L.; ATAI, M.; NODEHI, A.; IMANI, M. A novel dentin bonding system containing poly(methacrylic acid) grafted nanoclay: Synthesis, characterization and properties. **Dental Materials**, v. 28, p. 1041-1050, 2012.

SOUSA, G. T. O.; AZEVEDO, G. B.; SOUSA, J. R. L.; MEWS, C. L.; SOUZA, A. M. Incorporação de polímero hidroretentor no substrato de produção de mudas de *Anadenanthera peregrina* (L.) SPEG. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, p. 1270-1278, Brasília, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Ciencia e tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, vol. 1, 2ª ed., p. 408, 1989.

TANG, Y. F.; DU, Y. M.; HU, X. W.; SHI, X. W.; KENNEDY, J. F. Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl-alcohol) blend hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 491-499, Holland, 2007.

THOMAS, D. S. Hydrogel applied to the root plug of subtropical eucalypt seedlings halves transplant death following planting. **Forest Ecology and Management**, v. 255, p. 1305-1314, 2008.

TRANI, P. E.; FELTRIN, D. M.; POTT, C. A.; SCHWINGEL, M. Avaliação de substratos para produção de mudas de alface. **Horticultura Brasileira**, v. 25, p. 256-260, Campinas, 2007.

VIEIRA, M. A.; PAULETTO, E. A.; Evaluations on the physical attributes of the carbonized rind of rice (*Oryza sativa* L.) and trataded of conditioning polymer. **Bioscience Journal**. v. 25, p. 1-6, Uberlândia. 2007.

VUNDAVALLI, R.; VUNDAVALLI, S.; NAKKA, M.; RAO, D. S. Biodegradable nano-hydrogels in agricultural farming – altenativa source for water resources. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 548-554, Guntur, 2015.

WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; ZHANG, X.; BAI, X.; LIU, M.; WU, L. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 404-414, 2014.

YANG, L.; YANG, Y.; CHEN, Z.; GUO, C.; LI, S. Influence of super absorbent polymer on soil water retention, seed germination and plant survivals for rocky slopes eco-engineering. **Ecological Engineering**, v. 62, p. 27-32, 2014.

YE, M.; SHEN, J.; LI, N. Preparation and characterization of dual-sensitive Double network hydrogels with Clay as a physical crosslinker. **Applied Clay Science**, v. 103, p. 40-45, China, 2015.

ZHAO, K.; JIN, Z.; LI, W.; CÃO, H.; ZANG, X.; CHEN, G.; WA, H.; GUO, C.; ZHANG, Y.; KANG, H.; WANG, Y. Antimicrobial activity and cytotoxicity of N-2-HACC and characterization of nanoparticles with N-2-HACC and CMC as a vaccine carrier. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 331-341, China, 2013.

ZHAO, Y.; SU, H.; FRANG, L.; TAN, T. Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties. **Polymer**, v. 46, p. 5368-5376, 2005.

ZHAF, M.; WANG, M.; XU, L.; HU, H.; PENG, J.; NHO, Y.; LI, J.; WEI, G.; Radiation synthesis of PVP/CMC hydrogels as wound dressing. **ScienceDirect**, v. 265, p. 385-386, China, 2007.

ZHENG, T.; LIANG, Y.; YE, S.; HE, Z. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate. **Biosystems Engineering**, v. 102, p. 44–50, 2009.

ZHONG, K.; LIN, Z.; ZHENG, X.; JIANG, G.; FANG, Y.; MAO, X.; LIAO, Z. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1367–1376, 2013.

ZHONG, T.; JIANG, Z.; WANG, P.; BIE, S.; ZHANG, F.; ZUO, B. Silk fibroin/copolymer composite hydrogels for the controlled and sustained release of hydrophobic/hydrophilic drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 494, p 264-270, Suzhou Jiangsu, 2015.

ZOLFAGHARI, R.; KATBAB, A. A.; NABAVIZADEH, J.; YOUSEFZADEH, R.; NEJAD, M. H. Preparation and characterization of nanocomposite hydrogels based on polyacrylamide for enhanced oil recovery applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 2096-2103, 2006.