

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

UILIAN GABALDI YONEZAWA

**“Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos baseados em
hidrogéis e sua aplicação em mudas de cafeeiro transplantadas
em solo”**

Ilha Solteira

2020

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

UILIAN GABALDI YONEZAWA

“Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos baseados em hidrogéis e sua aplicação em mudas de cafeeiro transplantadas em solo”

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Ilha Solteira

2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Y55d Yonezawa, Uilian Gabaldi.
Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos baseados em hidrogéis e sua aplicação em mudas de café transplantadas em solo / Uilian Gabaldi
Yonezawa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
148 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2020

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Hidrogéis. 2. Nanocompósitos. 3. Condicionador de solo. 4. Desenvolvimento de Muda. 5. Fonte de Micronutrientes.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos baseados em hidrogéis e sua aplicação em mudas de caféiro transplantadas em solo

AUTOR: UILIAN GABALDI YONEZAWA

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

A handwritten signature in blue ink, reading "Fauze Ahmad Aouada", is shown.

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MARCELO CARVALHO MINHOTO TEIXEIRA FILHO (Participação Virtual)
Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. VAGNER ROMITO DE MENDONÇA (Participação Virtual)
Campus de Itapetininga / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP

Profa. Dra. ANA PAULA DE MOURA NARDI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Ilha Solteira, 15 de dezembro de 2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela dádiva divina da vida. Em especial gostaria de agradecer do fundo do meu coração a meu pai Artur Eidi Yonezawa e minha mãe Edineia Aparecida Gabaldi Yonezawa que sempre me ensinaram a ser uma pessoa honesta acima de tudo, a respeitar o próximo e nunca perder a fé.

A minha Irmã Naiara Gabaldi Yonezawa e meu cunhado Alandson Miranda que mesmo morando longe (Japão) me incentivaram e apoiaram a seguir em frente sempre de cabeça erguida e nunca desistir no primeiro obstáculo. Gostaria de agradecer também a minha noiva Marina de Paulo Reis, pelo carinho, paciência, amor e por estar sempre ao meu lado nas horas mais difíceis.

Agradeço muito ao meu orientador professor Dr. Fauze A. Aouada pelos ensinamentos, incentivos, confiança, paciência e companheirismo durante minha trajetória acadêmica (mestrado e doutorado). A Professora Dra. Márcia R. de Moura por toda a ajuda prestada durante a minha formação acadêmica. Gostaria de aproveitar e agradecer também o professor Dr. Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira Filho por toda ajuda e orientação concedida durante o desenvolvimento desta tese, além da grande amizade construída ao longo desses anos.

Agradeço a todos os colegas do grupo GCNH (Grupo de Compósito e Nanocompósito Híbridos) pelos momentos descontraídos e agradáveis, principalmente na hora do cafezinho da tarde. Obrigado por fazerem parte da minha história e levarei comigo cada um de vocês no meu coração.

Gostaria de agradecer em especial ao Dr. Fabrício C. Tanaka, Érika T. Ganda e o Eduardo Bianchi Baratella, que contribuíram diretamente para a conclusão deste trabalho e também pela eterna amizade construída.

Agradeço também aos novos colegas e amigos que esta tese me concedeu em especial aos técnicos Silvia A. Beltrame e Carlos A. da Silva do laboratório de fertilidade do solo, e aos técnicos Marcelo R. da Silva e Diego G. Feitosa dos laboratórios Nutrição de planta e Física do solo.

Ao grupo de pesquisa GPol por toda a ajuda prestada durante a realização e obtenção de alguns resultados, em especial ao professor Dr. José A. Malmonge.

A Embrapa, por todo suporte prestado ao GCNH.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física e Química e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Por fim, gostaria de agradecer a CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado e pelo auxílio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O setor agronômico tem explorado novas alternativas tecnológicas para satisfazerem suas necessidades de cultivos e produção. Deste modo, os hidrogéis demonstram ser uma nova alternativa, pois prolonga a retenção de água em solo e disponibiliza nutrientes para um determinado cultivo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver hidrogéis nanocompósitos (H-NC) e avaliar o seu potencial como condicionador de solo e carreador de nutrientes para o desenvolvimento de mudas de cafeeiro. Os H-NC foram preparados à base de carboximetilcelulose, acrilamida e diferentes concentrações de nanoargila cloisita- Na^+ (Clt- Na^+). Os H-NC foram avaliados de acordo com suas propriedades hidrofílicas e cinéticas, capacidade como condicionador de solo, eficiência no desenvolvimento de mudas de cafeeiro e na disponibilidade de micronutrientes (Cu, Zn e Mn). Os resultados do grau de intumescimento em diferentes pH e em solução de solo confirmaram forte influência da incorporação da Clt- Na^+ independente do pH analisado, e pelos íons presentes na solução de solo, assim como estes nanocompósitos minimizam a acidez e a alcalinidade do meio. Em relação à capacidade máxima de retenção de água em solo, os H-NC proporcionaram um acréscimo de aproximadamente 17,7 % e um aumento de 10 dias na retenção de água, além de excelente capacidade de reintumescer. A análise de porosidade e densidade do solo evidenciaram que a incorporação do hidrogel melhora tais propriedades, além de serem diretamente influenciadas pela presença da Clt- Na^+ . A aplicação dos H-NC no transplântio de mudas de cafeeiro demonstrou excelente comportamento de desenvolvimento vegetativo para a concentração de 3,0 g/vaso e H-NC contendo 20 % de Clt- Na^+ . Para a disponibilidade de micronutrientes a partir de H-NC, destaca-se os H-NC contendo MnSO_4 com aumento em todos os nutrientes nas mudas analisadas. Portanto a partir de todos os resultados observados é possível concluir que os H-NC estudados nesta tese possuem potencial para serem aplicados como condicionador de solo e carreador de nutrientes para mudas de cafeeiro.

Palavras-chave: Hidrogéis, nanocompósitos, condicionador de solo, desenvolvimento de muda, fonte de micronutrientes.

"Development of hybrid nanocomposites based on hydrogels and their application in coffee seedlings transplanted into the soil"

ABSTRACT

The agronomic sector has been exploring new technological alternatives to satisfy its cultivation and production needs. In this way, hydrogels prove to be a new alternative, as it prolongs water retention in the soil and provides nutrients for a given plant. This work aimed to develop nanocomposite hydrogels (H-NC) and evaluated their potential as a soil conditioner and the carrier of nutrients for seedling development. The H-NC was prepared based on carboxymethylcellulose, polyacrylamide, and different concentrations of nanoclay cloisite Na⁺ (Clt-Na⁺). The H-NC was evaluated according to their hydrophilic and kinetic properties, capacity as a soil conditioner, efficiency in the development of coffee seedlings, and the availability of micronutrients (CuSO₄, ZnSO₄, and MnSO₄). The swelling degree results at different pH values and in the soil solution are influenced by incorporating of Clt-Na⁺ in the polymeric matrix, independently of the analyzed pH, and by the ions present in the soil solution. The addition of H-NC in the soil solution minimized the acidity and alkalinity of the media. In relation to the maximum capacity of water retention in soil, the H-NC provided an increase of approximately 17.7 % and an increase of 10 days in the water retention. It also presented an excellent re-swelling capacity. The incorporation of the hydrogels improved the porosity and density of soil, and it was more accentuated by Clt-Na⁺ presence. The H-NC applications in the coffee seedlings transplant demonstrated excellent vegetative development behavior for the concentration of 3.0 g per vase and H-NC containing 20 % of Clt-Na⁺. H-NC absorbed with MnSO₄ presented the best profile in relation to the availability of micronutrients from the matrix, with an increase in all other nutrients in the analyzed seedlings. Therefore, from all observed results, it is possible to conclude that the H-NC studies in this thesis have great potential to be applied as a soil conditioner and nutrient carrier for coffee seedlings.

Keyword: Hydrogels, nanocomposites, soil conditioner, seedling development, source of micronutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Imagem do hidrogel seco e intumescido em formato cilíndrico.....	27
Figura 2:	Diagrama da rota de síntese dos hidrogéis nanocompósitos híbridos.....	43
Figura 3:	Curva de $\ln (M_t/M_{eq})$ vs $\ln (\text{Tempo})$ para a amostra de hidrogel sem Clt- Na^+	45
Figura 4:	Processo de obtenção da solução de solo.....	46
Figura 5:	Fluxograma da análise de retenção de umidade por placa de pressão de Richard.....	51
Figura 6:	Estufa utilizada para a aplicação de hidrogel no transplântio das mudas de cafeeiro.....	52
Figura 7:	Adubação de cobertura aplicada após 20 dias do transplântio das mudas de cafeeiro.....	54
Figura 8:	Representação da metodologia do transplântio de mudas de cafeeiro.....	55
Figura 9:	Fluxograma do preparo das amostras.....	56
Figura 10:	Fluxograma da determinação de nitrogênio.....	57
Figura 11:	Fluxograma da determinação dos elementos P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn.....	58
Figura 12:	Fluxograma para determinação de boro.....	60
Figura 13:	Grau de intumescimento (Q) em função do tempo dos hidrogéis nanocompósitos com 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ em soluções com diferentes valores de pH.....	65
Figura 14:	Grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função do pH dos hidrogéis nanocompósitos com 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+	66
Figura 15:	Grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função do pH com suas referentes curvas de derivada e valores de pK_a dos hidrogéis 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+	67
Figura 16:	Representação das interações físicas dos grupamentos carboxílicos referente a carboximetilcelulose com a nanoargila Clt- Na^+ presentes na matriz polimérica do hidrogel.....	68

Figura 17: Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em função do tempo em solução de solo.....	72
Figura 18: Grau de intumescimento no equilíbrio (Qeq) dos hidrogéis nanocompósitos em função do tempo em solução de solo e água destilada com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺	72
Figura 19: Ciclo de intumescimento no equilíbrio (Qeq) e secagem dos hidrogéis 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺	74
Figura 20: Valores de pH da solução de solo com aplicação de hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺	77
Figura 21: Efeito da adição dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺ com relação a capacidade máxima de retenção de água em solo a temperatura ambiente.....	79
Figura 22: Efeito da adição dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺ com relação a taxa de retenção de água em solo.....	80
Figura 23: Ciclos da capacidade máxima de retenção de água em relação a hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de Clt-Na ⁺	81
Figura 24: Porcentagem de retenção de água no solo em temperatura ambiente tratados com hidrogéis nanocompósitos em relação a vários ciclos de umidade e secagem.....	83
Figura 25: Retenção de umidade variando as concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC.....	85
Figura 26: Porosidade total (%) x densidade variando as concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC.....	87
Figura 27: Porcentagem de macroporosidade e microporosidade variando as concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC.....	89
Figura 28: Retenção de umidade de solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺	90
Figura 29: Representação da repulsão eletrostática entre H-NC e agregado do solo.....	91
Figura 30: Porcentagem total x densidade de solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺	92
Figura 31: Porcentagem de macroporosidade e microporosidade em solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺	94

Figura 32: Pequenos aglomerados de fragmentos hidrogéis nas raízes das mudas de cafeeiro transplantadas após 60 dias.....	97
Figura 33: Representação das interações dos micronutrientes com a matriz do hidrogel.....	107
Figura 34: Porcentagem de adsorção de micronutrientes em função do tempo (a) e no equilíbrio (b) e a massa de micronutrientes adsorvida por grama de amostra em função do tempo (c) e no equilíbrio (d).....	108
Figura 35: Imagem e representação dos grânulos de hidrogéis fixados na parte radicular da planta facilitando o transporte e disponibilidade de nutrientes para o desenvolvimento das mesmas.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Estruturas químicas dos componentes utilizados para síntese dos hidrogéis.....	41
Tabela 2:	Características química do solo (1)	46
Tabela 3:	Características química do solo (2)	63
Tabela 4:	Aplicação casualizada dos hidrogéis nanocompósitos contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação ...	63
Tabela 5:	Valores de n , k e R^2 em soluções de NaCl (0,1 mol) com diferentes pH e diferentes concentrações de Clt-Na ⁺	70
Tabela 6:	Parâmetros cinéticos em solução de solo	71
Tabela 7:	Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogel contendo diferentes concentrações adicionada ao solo	95
Tabela 8:	Análise dos teores de macro e micronutriente da parte aérea das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC	98
Tabela 9:	Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺ (0, 10 e 20 %)	101
Tabela 10:	Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺ (0, 10 e 20 %)	104
Tabela 11:	Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO ₄)	110
Tabela 12:	Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO ₄)	112
Tabela 13:	Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO ₄)	115

Tabela 14: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de Zn (ZnSO_4)	117
Tabela 15: Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO_4)	119
Tabela 16: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO_4)	122

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAm	Acrilamida
AD (%)	Porcentagem de micronutriente absorvido
Al	Alumínio
APA	Altura da parte aérea
AT	Altura total
B	Boro
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CEN	Comitê de Normalização Europeia
C _i	Concentração da solução inicial
Cl ⁻ -Na ⁺	Cloisita-Na ⁺
CMC	Carboximetilcelulose
CQeq	Ciclo de intumescimento no equilíbrio
C _t	Concentração da solução após o intumescimento
CTC	Capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
CTL	Controle
CuSO ₄	Sulfato de cobre
CV	Coeficiente de variação
DC	Diâmetro do caule
DMS	Diferença mínima significativa
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EGDMA	Ácido etileno glicol-di-metacrílico
Fe	Ferro
H ⁺ /Al	Acidez potencial
HCl	Ácido clorídrico
H-NC	Hidrogel nanocompósito
IQD	Índice de qualidade de Dickson
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de potássio
m	Massa do hidrogel
m	Saturação de alumínio

MBAAm	N',N-metilenobisacrilamida
Meq	Massa intumescida no equilíbrio
MFA	Massa fresca aérea
MFR	Massa fresca raiz
MFT	Massa fresca total
Mg	Magnésio
MMT-Na	Montmorilonita sódica
Mn	Manganês
MnSO ₄	Sulfato de manganês
M.O.	Matéria orgânica
Ms	Massa seca
MAS	Massa seca aérea
MSR	Massa seca raiz
MST	Massa seca total
Mt	Massa em tempos pré-determinados
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de sódio
P	Fósforo
PE	Peso encharcado
P ₂ O ₅	Pentóxido de difósforo
PS	Peso seco
PT	Porosidade total
PTE	Peso em tensão específica
PU	Peso úmido
PVA	Poli(acetato de vinila)
Q	Grau de intumescimento
Q _{abs}	Massa de micronutriente absorvido
SB	Soma base
S-SO ₄	Sulfato
TE	Tara encharcado
TEMED	N-N-N'-N'-tetrametiletilenodiamina
TR	Tamanho da raiz

TS	Tara seca
TU	Tara úmida
V	Saturação de bases
Va	Volume do anel
V _s	Volume da solução de micronutriente
W (%)	Porcentual da taxa de evaporação de água em solo
W _{eq}	Massa equilíbrio
Wt	Massa variando com o tempo
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
Zn	Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

Bar	Bares
°C	Graus Celsius
CCA	Centímetro coluna de água
Cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
dm ³	Decímetro cúbico
g	Gramas
há	Hectare
k	Coeficiente de difusão
Kg	Quilograma
mg	Miligramas
mL	Mililitro
mmol _c	Milimol-carga
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
n	Expoente difusional
nm	Nanômetro
ppm	Partes por milhão
t	Tempo
%	Porcentagem

Sumário

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO TEÓRICA	25
2.1 Produção e cultivo de café	25
2.2 Hidrogéis	26
2.3 Aplicação de hidrogel na agricultura	28
2.4 Hidrogel como condicionador de solo	30
2.5 Hidrogel para liberação controlada de insumos agrícolas	33
2.6 Aplicação de hidrogel na produção, desenvolvimento e cultivo de mudas de cafeeiro	36
3 JUSTIFICATIVAS	38
4 OBJETIVOS.....	39
4.1 Objetivo geral	39
4.1.1 Objetivos específicos	39
5 MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1 Materiais.....	40
5.2 Síntese dos hidrogéis nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺	42
5.3 Caracterizações hidrofílicas e cinéticas dos hidrogéis nanocompósitos ..	43
5.3.1 Grau de intumescimento (Q) em diferentes valores de pH	43
5.3.2 Parâmetros Cinéticos	44
5.3.3 Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em solução de solo.....	45
5.3.4 Ciclo de intumescimento e secagem em solução com pH = 6	47
5.4 Análise do comportamento dos hidrogéis nanocompósitos incorporado ao solo.....	47
5.4.1 Efeito dos hidrogéis contendo 0, 10 e 20 % de Clt-Na ⁺ nos valores de pH da solução de solo	47
5.4.2 Capacidade de retenção de água no solo em temperatura ambiente ...	48
5.4.3 Ciclo da capacidade de retenção de água no solo em temperatura ambiente	48
5.4.4 Efeitos de diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard	49

5.4.5 Efeitos dos hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺ na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard.....	51
5.5 Aplicação de hidrogéis no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	51
5.5.1 Primeiro experimento: diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC.....	52
5.5.2 Análises das variáveis morfológicas.....	55
5.5.3 Determinação de macro e micronutrientes da parte aérea e da raiz das mudas de cafeeiro.....	56
5.5.3.1 Digestão sulfúrica e determinação de nitrogênio.....	56
5.5.3.2 Digestão nitro-perclórica e determinação dos nutrientes P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn.....	58
5.5.3.3 Digestão por via seca (incineração) e determinação de boro (B).....	59
5.5.4 Segundo experimento: hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺ no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação	60
5.5.5 Terceiro experimento: hidrogel nanocompósito de 20 % de Clt-Na ⁺ contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	61
5.5.5.1 Investigação da adsorção dos micronutrientes (Cu, Zn e Mn) em hidrogéis nanocompósitos contendo 20 % de Clt-Na ⁺	61
5.5.5.2 Aplicação de 3,0 g de hidrogéis nanocompósitos contendo 20 % de Clt-Na ⁺ com diferentes micronutrientes (Cu, Zn e Mn) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação	62
5.6 Análises Estatísticas	63
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1 Caracterizações hidrofílicas e cinéticas dos hidrogéis nanocompósitos ..	64
6.1.1 Grau de intumescimento (Q) em diferentes valores de pH	64
6.1.2 Parâmetro cinético de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em diferentes pH e em solução de solo	69

6.1.3 Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em solução de solo.....	71
6.1.4 Ciclo de intumescimento e secagem em solução de pH = 6	74
6.2 Análise do comportamento dos hidrogéis nanocompósitos incorporados ao solo.....	75
6.2.1 Efeito dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na ⁺ nos valores de pH do solo	76
6.2.2 Capacidade de retenção de água a temperatura ambiente	78
6.2.3 Ciclos de capacidade de retenção de água a temperatura ambiente no solo.....	80
6.2.4 Efeitos de diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard	85
6.2.5 Efeitos dos hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na ⁺ na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão Richard	90
6.3 Aplicação de hidrogéis no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	94
6.3.1 Primeiro experimento: efeito das diferentes concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	95
6.3.1.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule + folha) das mudas de cafeeiro transplantadas após 60 dias variando as concentrações de hidrogéis.....	98
6.3.2 Segundo experimento: hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de nanoargila Clt-Na ⁺ no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	100
6.3.3 Terceira aplicação: hidrogéis nanocompósito com 20 % de nanoargila Clt-Na ⁺ contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação.....	106
6.3.3.1 Investigação da adsorção dos micronutrientes (Cu, Zn e Mn) em hidrogéis contendo 20 % de Clt-Na ⁺	106

6.3.3.2 Aplicação de hidrogéis com 20 % de Clt-Na ⁺ contendo sulfato de cobre (CuSO ₄) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação	109
6.3.3.1.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com CuSO ₄	111
6.3.3.3 Aplicação de hidrogéis nanocompósito com 20 % de Clt-Na ⁺ contendo sulfato de zinco (ZnSO ₄) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação	115
6.3.3.3.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com ZnSO ₄	117
6.3.3.4 Aplicação de hidrogéis nanocompósito com 20 % de Clt-Na ⁺ contendo sulfato de manganês (MnSO ₄) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação	119
6.3.3.4.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com MnSO ₄	121
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	123
7.1 Conclusões	123
7.2 Perspectivas futuras.....	125
8 IMPACTOS E RELEVÂNCIA ECONÔMICOS E SOCIAL	125
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
ANEXOS	142
Anexo 1: Análise de macro e micronutriente da parte radicular das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel (PAAm e CMC).....	142
Anexo 1.1: Análise total do teor de macro e micronutriente da parte radicular e aérea das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel (PAAm e CMC).....	142

Anexo 2: Análise de macronutriente da parte radicular das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de nanoargila (0, 10 e 20 %).	143
Anexo 2.1: Análise total do teor de macro e micronutriente (parte radicular + aérea) das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de nanoargila (0, 10 e 20 %).	143
Anexo 3: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO_4).	144
Anexo 3.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO_4).	144
Anexo 4: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO_4).	145
Anexo 4.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO_4).	145
Anexo 5: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO_4).	146
Anexo 5.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO_4).	146
Anexo 6: Espectros de FTIR do H-NC 20%, H-NC 20 % + $\text{Cu}(\text{SO})_4$, H-NC 20 % + $\text{Zn}(\text{SO})_4$ e H-NC 20 % + $\text{Mn}(\text{SO})_4$.	147
Anexo 7: Difrátograma de DRX da Cloisita- Na^+ , H-NC 20%, H-NC 20 % + $\text{Cu}(\text{SO})_4$, H-NC 20 % + $\text{Zn}(\text{SO})_4$ e H-NC 20 % + $\text{Mn}(\text{SO})_4$.	148

1. INTRODUÇÃO

As condições climáticas no Brasil vêm se modificando constantemente, juntamente com o desenvolvimento industrial e o crescimento urbano. Da mesma forma, a aplicação intensiva de algumas práticas agrônômicas (irrigações e insumos agrícolas) empregadas para aumentar a produção visa minimizar as consequências das constantes variações climáticas e da baixa disponibilidade de nutrientes no solo, acarretados por fatores como: intensos períodos de secas, temperaturas extremas e estiagens prolongadas. Especificamente, o uso descontrolado de insumos agrícolas contribui diretamente para a contaminação do lençol freático, para o aumento da toxidade, e na diminuição de microrganismos no solo, elevando assim cada vez mais o custo da produção. Devido a tais fatores, o agronegócio vem buscando novas alternativas tecnológicas, visando minimizar o uso intensivo destes defensivos agrícolas e dos recursos naturais (ABOBATTA, 2018; NEETHU; DUBEY; KASWALA, 2018; PERES et al., 2018).

Diversas pesquisas reportadas na literatura descrevem que o hidrogel é um material promissor quando aplicado na agricultura, devido as suas características, como condicionador de solo e capacidade de retenção de água (YONEZAWA; MOURA; AOUADA, 2017; SENNA; BOTARO, 2017; LIU et al., 2020). Aliado a isto, novas rotas de sínteses com a incorporação de polissacarídeos e nanomateriais têm aprimorado ainda mais tais características, como a biodegradação, baixa toxidade e capacidade de liberação prolongada de insumos agrícolas, o que torna este material ainda mais atraente quando se almeja aplicar novas tecnologias no setor agrônômico (GUILHERME et al., 2015).

De acordo Nascimento et al. (2018), hidrogéis nanocompósitos a base de poli(N, N-dimetilacrilamida) e nanocristais de celulose melhoram consideravelmente a capacidade de retenção de água, liberação de nitrogênio (N), fosforo (P) e potássio (K), confirmando a potencialidade dos hidrogéis na agricultura. Segundo Hakim et al. (2019), a incorporação de nanoargila na matriz do hidrogel a base de poli(acetato de vinila) proporcionou uma excelente taxa de liberação controlada de fosfato de potássio. Olad et al. (2018) descrevem que o

uso de hidrogel obtido a partir de nanopartícula de sílica, carboximetilcelulose sulfonada, ácido acrílico, poli(vinilpirrolidona) com fertilizante contendo NPK incorporado, aumenta a retenção de água do solo por um longo período de tempo e proporciona um comportamento promissor de liberação lenta de fertilização dentro dos padrões do Comitê de Normalização Europeia (CEN) relatado por Trenkel (1997).

Neste contexto, diversos trabalhos na literatura também demonstram resultados positivos com relação a aplicação de diferentes tipos de hidrogéis nanocompósitos, tanto na germinação quanto no desenvolvimento de plantas (SHAHID et al., 2012; GUPTA, 2018; CHAUHAN et al., 2020). Senna e Botaro (2017) descrevem que o hidrogel a base de acetato de celulose e dianidreto de etilenodiaminotetracético com NPK adsorvido na matriz, quando aplicado no plantio de eucalipto aumenta o diâmetro e melhora o crescimento médio da altura das mudas. Os autores ainda relatam o excelente perfil de liberação lenta, retenção de água no solo, redução de lixiviação de nutrientes e biodegradabilidade dos hidrogéis.

Segundo Melo et al. (2019), a aplicação de um hidrogel nanocompósito a base de montmorilonita de cálcio incorporado ao substrato para produção de mudas de tomate proporcionou resultados significativos em relação ao desenvolvimento do sistema radicular, além de melhorar o crescimento das mudas de tomate. De acordo ainda com Nada e Blumenstein (2015), a aplicação de um hidrogel nanocompósito superabsorvente na germinação e no crescimento de mudas de grama aumentou a capacidade de retenção da umidade do solo arenoso, o que significa uma melhora na disponibilidade de água para a planta. Os autores verificaram também um avanço na germinação e no crescimento da grama quando comparado com o controle.

Na presente tese é importante destacar que foram aplicados hidrogéis nanocompósitos baseados em nanoargila e polissacarídeo, e que em trabalhos anteriores (principalmente a dissertação de mestrado do doutorando) (YONEZAWA, 2016), esta mesma matriz foi aplicada com bastante sucesso na germinação e no crescimento de mudas de alface, o que motivou os proponentes a expandir este estudo em mudas de cafeeiro com maior apelo comercial. Foram observados também resultados bastante positivos e promissores em relação ao desenvolvimento do sistema radicular destas mudas de alface.

Surpreendentemente, observou-se que as raízes das mudas cresciam em direção ao hidrogel nanocompósito adicionado no substrato. Neste sentido, esta pesquisa tem como inovação aplicar os hidrogéis nanocompósitos como condicionador de solo e carreadores de nutrientes no cultivo e transplante de mudas de cafeeiro (*Coffea arabica* L.) “Catuaí Vermelho IAC/99”.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Produção e cultivo de café

O café é uma planta tropical de crescimento rápido, com mais de 70 espécies diferentes, todas originárias da África. É considerado um dos produtos agrícolas mais importantes do mercado mundial, sendo exportado para mais de 60 países aproximadamente. Os países produtores mais importantes são Brasil, Vietnã, Colômbia, Indonésia e Etiópia (POHLAN; JANSSENS, 2010). A cafeicultura no Brasil tem grande destaque econômico e social, sendo o país com maior exportação e produção mundial. A produção de café (arábica e conilon) no Brasil na safra de 2018 foi de 61,6 milhões de sacas, e para a safra de 2019 até setembro, a produção chegou a 43,9 milhões de sacas. Nos registros do Governo Brasileiro, as exportações vêm crescendo a cada ano (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION 2018; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2019). Sendo assim, o cultivo de mudas de cafeeiro em sua fase inicial é um pré-requisito de extrema importância para se obter sucesso na produção final.

É importante salientar que o cultivo de café em sua fase inicial (fase de implantação na lavoura) necessita de alta disponibilidade de água e nutrientes no solo. A deficiência dos mesmos compromete o enraizamento, pegamento uniforme das mudas, produção inicial e rendimento por área, sendo que a má formação da mesma pode causar danos irreversíveis (CARVALHO et al., 2011). Assim, a utilização de irrigação e fertilizantes inorgânicos pode beneficiar o crescimento e desenvolvimento do cafeeiro. Porém, o consumo descontrolado de nutrientes e a exploração dos recursos hídricos para o suprimento dos mesmos eleva o custo do cultivo e da produção, além dos danos ao meio ambiente (RESENDE, 2016; YONEZAWA; MOURA; AOUADA, 2017).

Portanto, é fundamental a busca por novas alternativas tecnológicas visando minimizar o custo da produção sem novos danos ao meio ambiente. Simultaneamente a aplicação de polímeros biodegradáveis, como o hidrogel, é uma vertente crescente e promissora para a aplicação na agricultura, com o objetivo de atender tais fatores.

2.2 Hidrogéis

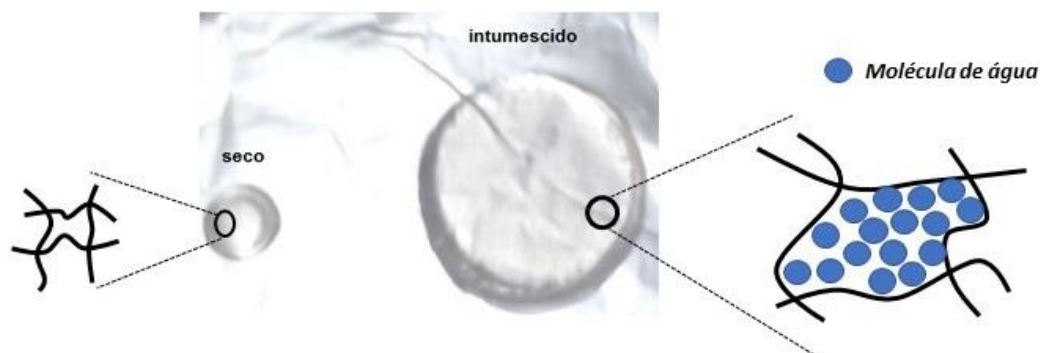
Os hidrogéis são formados por redes poliméricas tridimensionalmente reticuladas e seu grau de entrelaçamento (reticulações ou interações físicas) afeta diretamente sua insolubilidade e algumas propriedades como: expansão e capacidade de retenção de água e outros solutos líquidos ou sólidos. Tal característica pode ser controlada pela presença de grupamentos -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H em sua estrutura (GLOWINSKA; TROCHIMCZUK; JUKUBIAK-MARCINKOWSKA, 2019). De acordo com a natureza química dos grupos ligados as cadeias poliméricas, os hidrogéis podem ser classificados como neutros e iônicos. As redes poliméricas de um hidrogel podem ser formadas a partir de um monômero (homopolímero) ou por dois ou mais, no caso teremos os copolímeros ou terpolímeros (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Os hidrogéis com cadeias de macromoléculas interligadas por reticulações químicas são denominados como permanentes ou químicos, e nestas configurações, suas redes não poderão ser mais dissipadas (quebradas). Por outro lado, os reticulados por interações físicas, tais como ligações de hidrogênio ou outras interações intermoleculares do tipo Van der Waals, são conhecidos como hidrogéis físicos. Estes quando expostos a um estímulo externo, como mudança de pH, temperatura ou solução salina, podem ter sua estrutura desfeita (GARCIA; MOURA; AOUADA, 2019).

Quando em contato com água o hidrogel entra em processo de intumescimento, as cadeias sofrem expansão, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre elas (FIGURA 1). Neste sentido, a densidade dos retículos influencia diretamente os diferentes parâmetros físico-químicos, tal como o grau de intumescimento. Especificamente para este efeito, durante o ciclo de intumescimento, a diferença entre as pressões osmóticas dos meios externo e interno ao hidrogel possibilita que o solvente adentre à matriz, sendo contrabalanceada por uma força elástica retrativa. Deste modo, quando as duas

forças se igualam, o hidrogel atinge seu estágio de equilíbrio de intumescimento (CILLI et al., 2019).

Figura 1: Imagem do hidrogel seco e intumescido em formato cilíndrico



Fonte: próprio autor

Dependendo dos reagentes utilizados na síntese de hidrogéis, os mesmos podem ser classificados como naturais, sintéticos ou semissintéticos. A utilização de polímeros naturais na síntese tem como objetivo intensificar as características de biocompatibilidade e baixa toxicidade, sendo que estas características muitas vezes podem prejudicar e inviabilizar a aplicação dos hidrogéis sintéticos (HUYNH et al., 2018; PONSUBHA; JAISWAL, 2020). Por outro lado, a combinação de monômeros ou polímeros de fontes naturais em diferentes proporções possibilita aliar tais propriedades (biocompatibilidade, biodegradável e atóxico) com a boa propriedade mecânica dos hidrogéis sintéticos. Portanto, podem ser aplicados em diversas áreas desde biomateriais até o agronegócio (HUYNH et al., 2018; KHUSHBU; WARKAR; KUMAR, 2019; TANG et al., 2020).

O amplo campo de aplicação dos hidrogéis motivou os pesquisadores a desenvolverem novas rotas de sínteses e formulações, como por exemplo a incorporação de nanomateriais, que aperfeiçoam ainda mais as propriedades destes materiais (YONEZAWA; MOURA; AOUADA, (2017); TANAKA et al., (2018); BARBOSA; MOURA; AOUADA, (2018); GARCIA; MOURA; AOUADA, (2019). Propriedades estas relatadas por Junior et al. (2020), na síntese de hidrogéis nanocompósitos à base de ácido metacrílico e nanoargila laponita RDS, pelos autores Fernandes et al. (2018), na síntese de hidrogéis

nanocompósitos contendo alginato e nanoestruturas de zeólita e cloisita- Na^+ , e também através dos autores Palacio, Urbano e Rivas (2020), na síntese de hidrogéis nanocompósitos de quitosana e nanoargilas catiônicas e aniônicas (montmorilonita e hidrotalcita).

Portanto, baseado na literatura disponível, estes materiais atualmente são capazes de responder a vários estímulos externos como: mudança de pH, temperatura, campo elétrico e irradiação a luz, o que possibilita classifica-los como hidrogéis inteligentes, incentivando ainda mais a aplicabilidade deste material em diferentes campos (ZOHURIAAN-MEHR et al., 2010; KIRAN et al., 2019; MA; ZHONG; JIANG, 2020;).

2.3 Aplicação de hidrogel na agricultura

A intenção de aplicação de hidrogel na agricultura é uma ideia que surgiu em aproximadamente 1966. Entretanto, somente a partir dos anos 80, este material começou a ser comercializado, contribuindo assim para a retomada de novos estudos para o uso de hidrogel na agricultura (GUILHERME et al., 2015; YONEZAWA; MOURA; AOUADA, 2017). Diversos trabalhos na literatura desenvolvidos nos anos 80, como os descritos por Willingham e Coffey, (1981); Flannery e Busscher, (1982); Wallace e Wallace, (1986); Henderson e Hensley, (1986) e Wang e Boogher, (1987), evidenciam resultados promissores da aplicação do hidrogel na agricultura sendo que, tais hidrogéis testados são de origem sintética.

No entanto, nos últimos anos, novos trabalhos descritos na literatura reportam o uso de diferentes hidrogéis sintetizados a partir de materiais sintéticos, naturais e nanoestruturados para aplicação na agricultura (BORTOLIN et al., 2016; GÓMEZ et al., 2017; GHAREKHANI; OLAD; HOSSEINZADEH, 2018). Estes vêm se destacando por ser um material ecologicamente correto, de baixo custo e excelentes propriedades hidrofílicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Atuando assim, diretamente na retenção de água, nutrientes e liberação controlada dos mesmos, contribuindo também para o desenvolvimento, crescimento e produtividade de várias culturas (ABOBATTA, 2018; KUMAR et al., 2020).

Deste modo, se faz necessário enfatizar que a adição de polissacarídeos na síntese de hidrogéis contribui no desenvolvimento de copolímeros com

propriedades atraentes para o setor agrícola, propriedades estas já mencionadas neste trabalho e exploradas em vários cultivares por diversos autores. Por exemplo, Montesano et al. (2015) desenvolveram um hidrogel superabsorvente a base de celulose, e estudaram sua influência nas propriedades de retenção de água do solo, aplicados no cultivo de pepino e manjerição. Os autores Ahmed et al. (2016) testaram a eficiência de um hidrogel contendo carboximetilcelulose e poli(ácido acrílico-co-acrilamida) no cultivo de ervilhas. Pandey e De (2017) que aplicaram hidrogel a base de quitosana e acrilamida no crescimento de mudas de alfafa (*Medicago sativa L.*) e na retenção de água no solo. No mesmo ano, Elbarbary et al. (2017) avaliaram hidrogéis a base de poliacrilamida, alginato e quitosana no cultivo de milho.

Neste cenário, Said et al. (2018) também desenvolveram hidrogel a base de polissacarídeos (quitosana-g-poli(ácido acrílico-co-acrilamida)) e investigaram a propriedade deste material como condicionador de solo em mudas de berinjela (*Solanum melongena*). Similarmente Nayan et al. (2018) sintetizaram um hidrogel baseado em quitosana e poli(acetato de vinila), e aplicaram o mesmo na germinação de sementes e crescimento de quiabo.

Os autores reportados descrevem inúmeros benefícios da aplicação destes hidrogéis, como a excelente capacidade de retenção de água no solo por um longo período de tempo, aumento da atividade microbiana do meio de cultivo, rendimento de germinação, melhora do desenvolvimento radicular, crescimento e a produtividade (MONTESANO et al., 2015; AHMED et al., 2016; PANDEY e DE, 2017; ELBARBARY et al., 2017; SAID et al., 2018; NAYAN et al., 2018).

No entanto, vale salientar que recentemente a incorporação de nanopartículas ou nanoestruturas (mais especificamente nanoestruturas inorgânicas) na matriz polimérica para produção de hidrogéis nanocompósitos tem proporcionado uma maior capacidade de adsorção devido ao aumento da área superficial, sendo uma característica atraente quando se almeja a aplicação deste material na agricultura. Neste sentido, os autores Mello et al. (2019) sintetizaram e aplicaram diferentes concentrações (0,0, 1,5 e 2,0 %) de hidrogel de acrilamida, carboximetilcelulose e montmorilonita para produção de mudas de tomate (BRS Nagai). Após 21 dias de semeadura foram analisados diversos parâmetros de crescimento das mesmas. De acordo com os resultados, a concentração de 1,5 % combinado com substrato a base de turfa melhorou o

crescimento das mudas de tomates, sem apresentar nenhum efeito tóxico para as mudas.

Kirti et al. (2020) sintetizaram um hidrogel nanocompósito a base de amido, alginato de sódio, acrilamida e bentonita. Os hidrogéis sintetizados foram carregados com ureia e aplicados no cultivo de arroz e trigo. De acordo com os autores, todos os tratamentos contendo hidrogéis nanocompósitos produziram um elevado rendimento da biomassa e grãos devido a liberação prolongada de nitrogênio no solo, sendo suficiente para suprir os processos fisiológicos da planta. Sendo assim, os hidrogéis nanocompósitos atuam como um reservatório para reter e fornecer nutrientes e umidade adequada para as plantas, sendo efetivo na disponibilidade dos mesmos por um longo período de tempo no meio de cultivo.

Deste modo, fica evidente que os hidrogéis contendo polissacarídeos e/ou materiais inorgânicos nanoestruturados melhoram significativamente as características de retenção de água do solo e o desenvolvimento de plantas ou mudas de diferentes espécies. Portanto a aplicação de hidrogel a base de acrilamida, polissacarídeo e argila nanoestruturada apresenta grande potencial para testes em diversas culturas.

2.4 Hidrogel como condicionador de solo

Os condicionadores de solo têm como finalidade aprimorar a estrutura do solo, liberar nutrientes, promover trocas catiônicas e garantir a retenção de água (AYER et al., 2019; VASCONCELOS et al., 2020). Neste âmbito, os hidrogéis têm demonstrado serem materiais promissores para aplicações como condicionador de solo, pois além de possuir as características citadas, podem melhorar a porosidade de um determinado substrato ou até mesmo do solo, atuam ainda como carreadores de nutrientes possibilitando a liberação controlada dos mesmos e excelente capacidade de troca catiônica que atua como minimização da lixiviação dos íons. Segundo Abobatta (2018), o hidrogel quando aplicado em condições ideais (quantidade, tipo de solo e planta) libera água e nutrientes para o solo ao redor da zona radicular da planta. Além de influenciar positivamente na densidade, textura, taxas de infiltração e evaporação de água através do solo.

De acordo com Abrisham et al. (2018), a aplicação de polímero superabsorvente em diferentes concentrações no solo (0,0 a 3,0 g/dm³) aumentou significativamente a troca catiônica do solo em até 31 % quando comparados ao controle. E segundo Ritonga et al. (2019), hidrogel à base de quitosana reticulado com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) aplicado como condicionador de solo não afeta a capacidade de troca catiônica do meio e mantém o pH do meio constante. Consequentemente, ambos os hidrogéis testados melhoraram as propriedades da capacidade de retenção de água, podendo contribuir para a liberação controlada da mesma ao meio de cultivo.

Os autores Motamedi et al. (2020) analisaram um hidrogel à base de amido, ácido acrílico-co-acrilamida, reforçado com nanopartículas de carvão natural na retenção de água no solo. A aplicação de 1,0 % deste material aumentou em 53,9 % a capacidade de retenção de água. Em contrapartida, a taxa de retenção de água do controle foi de 38,0 %. Ainda foi possível observar que após 14 dias de análises, o solo controle perdeu praticamente toda a umidade. Por outro lado, os hidrogéis nanocompósitos apresentaram um comportamento de retenção de água de 23,1 % após 14 dias, atuando como um reservatório de água, fornecendo umidade para a planta por um longo período de tempo.

Vale ressaltar que a porosidade do meio de cultivo é um importante parâmetro a ser analisado, pois pode estar relacionado com a retenção de água, troca gasosa do solo com o ambiente, troca catiônica e desenvolvimento radicular. A aplicação de hidrogéis como condicionador de solo tem como finalidade também aprimorar tal propriedade. O trabalho publicado por Basuki et al. (2015), relata que hidrogéis sintetizados com quitosana e acrilamida quando incorporados ao solo em diferentes concentrações (0,1 a 0,5 %) aumentam significativamente a porosidade total e a retenção de água do meio. Sendo assim, esses hidrogéis podem ser utilizados como condicionadores de solo, apresentando resultados benéficos para a manutenção das propriedades físico-química do solo. Thombare et al. (2018), descreveram também que hidrogéis sintetizados a partir de goma guar e ácido acrílico, reticulado com ácido etileno glicol-di-metacrílico (EGDMA), quando adicionados ao solo nas concentrações 0,1 %, 0,2 % e 0,3 %, melhoram a porosidade, a absorção de umidade e a

capacidade de retenção de água, e estes aumentos são proporcionais a concentrações do mesmo.

Os autores Khushbu, Warkar e Kumar (2019) aplicaram hidrogéis à base de acrilato de sódio e goma carboximetilada derivada de tamarindo como condicionadores de solo, e analisaram seus efeitos com relação a capacidade máxima de retenção de água e porosidade do solo em questão. Foram utilizadas concentrações de hidrogéis de 0,1 %, 0,2 % e 0,3 % incorporados ao solo composto de aproximadamente 89 % de areia e 0,7 % de argila. Os resultados evidenciam que a capacidade máxima de retenção de água do solo utilizando 0,3 % de hidrogel foi igual 58,1 %. Ao passo que o solo controle apresentou um valor de 43,3 % para esta mesma propriedade. A porosidade observada no solo aumenta com o acréscimo da quantidade de hidrogel. Este feito está relacionado aos vazios deixados no solo pelas partículas do mesmo.

Entretanto o desempenho de retenção de água do meio de cultivo pode estar diretamente relacionado com a quantidade de hidrogel, capacidade de intumescimento do mesmo e o tipo de solo. Segundo Saha et al. (2020), a incorporação de polímero superabsorvente nas concentrações de 0,1, 0,2 e 0,4 % em três solos diferentes (areia, barro silte e barro argiloso) evidenciam que o teor volumétrico de água na saturação aumenta com a adição do polímero superabsorvente para todos os tipos de solo. Na concentração máxima de polímero superabsorvente, os teores volumétricos de água na saturação correspondem a 108 %, 85 % e 46 % para os solos arenoso, barro silte e barro argiloso, respectivamente. Este comportamento mais expressivo para o solo arenoso está relacionado com a baixa capacidade de troca catiônica do solo e a sua textura granulométrica.

Heise et al. (2019) sintetizaram um hidrogel a base de palha de trigo, em que sua matriz consiste em lignocelulósica reticulada com ácido cítrico, e analisaram o efeito de sua incorporação em dois tipos de solos diferentes (arenoso e siltoso) com relação a retenção de água nos mesmos. Os resultados da adição do hidrogel nas concentrações de 0,2 e 0,7 % em solo arenoso correspondem a 70 e 300 %, respectivamente. Enquanto que em solo siltoso, a retenção de água do solo decresceu em aproximadamente 12 e 20 % quando incorporados 0,2 e 0,7 % de hidrogel, respectivamente.

Portanto, fica evidente que a quantidade de hidrogel e o tipo de solo ou substrato poderá influenciar diretamente à aplicação deste material como condicionador de solo. Neste contexto, faz-se necessário um levantamento criterioso do tipo de solo a ser aplicado o hidrogel e os diferentes tipos de hidrogéis, pois a variação destas situações apresenta resultados diversificados. No entanto, nota-se que o hidrogel quando explorado de maneira correta demonstra ser um material promissor a ser aplicado como condicionador de solo.

2.5 Hidrogel para liberação controlada de insumos agrícolas

Os insumos agrícolas em doses elevadas são considerados tóxicos, podendo contribuir para a contaminação do meio ambiente por lixiviação e evaporação. Portanto é necessário o manejo consciente da dosagem e do tipo de insumo agrícola a ser aplicado de acordo com as necessidades das espécies vegetativas cultivadas. Entretanto, o problema dos insumos agrícolas tradicionais é a taxa de liberação. Se esta for de maneira ineficiente estes podem adentrar no solo com uma rapidez indesejada ou serem perdidos através de evaporação, prejudicando assim a absorção necessária e suprimindo de maneira inadequada as plantas, sendo assim necessário a adição de dosagens extras de insumos para atender as necessidades das mesmas (ROP et al., 2019; MIKULA et al., 2020).

Neste cenário, a liberação controlada de insumos agrícolas possui várias vantagens, como por exemplo reduzir o risco de perda para o ambiente (atmosférico ou subterrâneo) (RASHIDZADEH; OLAD; REYHANITABAR, 2015). No entanto, os fertilizantes de liberação controlada disponíveis atualmente no mercado possuem custos elevados. Entretanto, diversos trabalhos na literatura apontam o hidrogel como uma nova tecnologia de liberação lenta de insumos agrícolas ambientalmente correta e de baixo custo (ZONATTO et al., 2017; GUPTA, 2018; SARUCHI et al., 2019; WEI et al., 2020).

Segundo Ghobashy et al. (2018), hidrogéis a base de acrilamida e acrilamida copolimerizada com ácido, como ácido acrílico ou metacrilato são amplamente utilizados como condicionadores de solo e sistemas de liberação controlada de fertilizante. Ademais, a combinação de polissacarídeos naturais nas matrizes destes materiais tem demonstrado efeitos favoráveis nas propriedades físicas do solo, como também no comportamento de liberação

lenta de nutrientes, pois possibilita aumentar a densidade de reticulação e grupamentos hidrofílicos.

Sendo assim, Bortolin et al. (2012) relatam que hidrogéis à base de poliacrilamida e metilcelulose são considerados matrizes com excelentes potenciais para serem usados em sistemas de liberação prolongada de fertilizante (sulfato de amônio e fosfato de potássio). Os autores descrevem que o aumento da concentração de metilcelulose na matriz polimérica melhora os mecanismos de sorção e dessorção destes fertilizantes, pois tais processos são controlados pela hidrofiliabilidade (grupos hidrofílicos) da matriz. É importante salientar também que as interações físico-química que ocorrem entre a matriz polimérica e os nutrientes durante o processo de adsorção são de suma importância para entender o processo de dessorção. Onde este processo ocorre devido a desestabilização de interações eletrostáticas ou ligações intermoleculares das cadeias poliméricas, seguida do comportamento de difusão. Sendo assim, os parâmetros do tamanho do íon, afinidade e volatilização dos nutrientes podem influenciar no comportamento de liberação controlada (ZONATTO et al., 2017).

Saruchi et al. (2019) também descrevem que os grupamentos hidrofílicos facilitam a entrada (absorção) dos fertilizantes na matriz polimérica, sendo este um parâmetro diretamente dependente das características de intumescimento do material. Tais autores analisaram hidrogéis sintetizados a partir de acrilamida, ácido metacrílico e goma tragacanto (polissacarídeo natural extraído de leguminosas do gênero *Astragalus*) como dispositivos de liberação lenta de ureia e nitrato de cálcio. E observaram que os processos de liberação deste material entram em equilíbrio após 44 horas atingindo liberação máxima de 723 ppm de ureia e 1152 ppm de nitrato de cálcio. Portanto, o perfil de liberação destes insumos agrícolas depende da taxa de difusão das moléculas na matriz polimérica e da densidade de reticulações.

Wei et al. (2020) investigaram o efeito de hidrogéis contendo acrilamida e amido de milho, reticulados com N, N'-metilenobisacrilamida no comportamento de liberação lenta de ureia. Os resultados evidenciaram que o aumento da concentração de amido em relação ao monômero ou o acréscimo do conteúdo de reticulador eleva a quantidade de poros e densidade de

reticulação, melhorando assim o comportamento de liberação controlada de ureia.

Neste contexto, a inserção de materiais nanoestruturados inorgânicos na matriz polimérica de hidrogéis também contribui para o aumento da densidade de reticulação, além de atuarem como uma barreira física durante a liberação de insumos agrícolas, prolongando assim o tempo de liberação de nutrientes (OLAD et al., 2018).

Diante disso, os autores Gharekhani, Olad e Hosseinzadeh, (2018) propuseram hidrogéis nanocompósitos superabsorvente à base de acrilamida, ácido acrílico, farelo de milho (amido) e montmorilonita sódica (MMT-Na) para liberação controlada de fertilizante formulado com NPK. Observou-se após 30 dias de análises que os hidrogéis sem MMT-Na liberaram 74 % de fertilizante. Por outro lado, hidrogéis contendo MMT-Na liberaram aproximadamente 60 % de fertilizante. Esta considerável redução na taxa de liberação pode estar relacionada com o incremento de nanoargila na matriz polimérica, formando assim interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênios entre os grupamentos hidroxilas da montmorilonita e os grupamentos funcionais da matriz polimérica, produzindo reticulações físicas e um caminho tortuoso dentro dos hidrogéis nanocompósitos superabsorventes.

Segundo Wei et al. (2019), hidrogéis preparados a partir de amido de batata, ácido acrílico, acrilamida e haloisita podem ser utilizados em sistemas de liberação controlada de ureia. Estes demonstraram excelentes propriedades de intumescimento em diferentes meios e capacidade de retenção de água. Verificou-se também que a incorporação da haloisita na matriz polimérica melhora as propriedades de liberação de fertilizante. Pois a mesma possui cavidades e uma elevada área superficial, o que contribui para a adsorção de ureia por interações físicas, reduzindo assim a taxa de liberação deste nutriente.

No trabalho desenvolvido por Bortolin et al. (2016), os autores indicaram uma possível aplicação dos hidrogéis nanocompósitos sintetizados a partir de acrilamida, carboximetilcelulose e montmorilonita de cálcio como veículos carreadores em sistemas de liberação controlada de nutrientes, mais especificamente o micronutriente boro. Os resultados evidenciaram que o aumento da concentração de montmorilonita na matriz dos hidrogéis nanocompósitos dificulta a dessorção do nutriente, devido a interações dos íons

resultantes da dissociação dos fertilizantes com os sítios ativos na montmorilonita. Notou-se também que a constante de liberação diminui com o aumento da concentração de nanoargila, indicando que a presença destes materiais nanoestruturados inorgânicos retardam o processo de liberação devido a sua alta capacidade de troca catiônica. Sendo assim, a nanoargila presente nestes hidrogéis nanocompósitos pode atuar como uma barreira eficaz para controlar e retardar a liberação de nutrientes. Entretanto é importante ressaltar que a intensidade iônica e a solubilidade dos nutrientes também influenciam nestes processos de sorção e dessorção.

Portanto, com base nestes dados o desenvolvimento de nanocompósitos híbridos baseados em hidrogéis contendo acrilamida, carboximetilcelulose e cloisita Na⁺ aplicados em um determinado cultivo, poderá adsorver e reter vários nutrientes para posteriormente, disponibilizá-los para a planta por um longo período de tempo.

2.6 Aplicação de hidrogel na produção, desenvolvimento e cultivo de mudas de cafeeiro

A aplicação de hidrogéis no transplântio de mudas de cafeeiro pode ser uma nova tecnologia a ser adotada para suprir a deficiência de água e nutrientes. Pois como relatado, os hidrogéis são materiais que possuem as características de absorver e reter água e fertilizantes, possibilitando assim a liberação dos mesmos controladamente para a planta (YONEZAWA; MOURA; AOUADA, 2017).

Diversos trabalhos na literatura têm demonstrado efeitos positivos da aplicação de hidrogéis na produção de mudas de cafeeiro (ZONTA et al., 2009; AZEVEDO et al., 2014; CASTRO et al., 2014; RESENDE, 2016). Vale enfatizar que a utilização de mudas de cafeeiros sadias, de qualidade e bem desenvolvidas é de extrema importância para o sucesso de uma lavoura. Deste modo, a produção de mudas é um fator primordial a ser considerado e de acordo com Azevedo et al. (2014) a utilização de hidrogel incorporado no substrato para a produção de mudas em saquinhos melhora o desenvolvimento da altura, diâmetro do caule e área foliar de mudas de cafeeiro "*C. canephora*".

Os autores Marques, Cripa e Martinez (2013) testaram hidrogel como substituto de irrigação em viveiro telado para a produção de mudas de cafeeiro.

Neste estudo, foram testadas três doses diferentes de hidrogel por saco de polietileno (0,0 “controle”, 1,0, 2,0 e 3,0 g). De acordo com os resultados observados, a dose de 2,0 g por saco de polietileno foi a que proporcionou os melhores resultados, em destaque para a relação massa seca da parte aérea por massa seca da raiz quando comparadas com as mudas irrigadas. Entretanto a produção de mudas de cafeeiro em tubetes contendo hidrogel apresentou resultados negativos, pois o tamanho do recipiente e o excesso de hidrogel podem prejudicar a aeração das raízes, influenciando diretamente no desenvolvimento das mudas (VALLONE et al., 2003; MELO et al., 2005; AZEVEDO et al., 2014).

Por outro lado, experimentos de transplântio de mudas de cafeeiro contendo hidrogel evidenciam resultados promissores como os descritos pelos autores Castro et al. (2014) em que doses de polímeros hidrorretentor (0, 0,5, 2,0 e 4,0 kg/ha) aplicados no crescimento inicial de cafeeiro aumentou significativamente o diâmetro do caule e a densidade radicular deste cafeeiro após 50 dias do transplântio.

Deste modo, Pieve et al. (2013) constataram que a aplicação do polímero (hidrogel) na cova de plantio favoreceu o crescimento das mudas, possivelmente devido ao contato direto do hidrogel com a parte radicular. Pois as raízes têm a capacidade de crescerem em direção aos grânulos do hidrogel, promovendo maior superfície de contato entre as raízes e a água contida dentro dos polímeros hidrorretentores.

Segundo Souza et al. (2016), o uso de polímero hidrorretentor contribuiu para o acréscimo das variáveis altura da planta, massa seca da parte aérea, massa seca da planta e taxa de crescimento. Os autores ainda relatam que os efeitos positivos da aplicação do hidrogel estão relacionados com a disponibilidade de água para a planta e a redução de lixiviação de nutrientes, melhorando a nutrição das mesmas. Resende (2016) testou a aplicação de hidrogel no desenvolvimento inicial de mudas de cafeeiro em solo de textura argilosa. O autor reportou efeitos positivos do hidrogel nas variáveis altura, diâmetro do caule e massa seca da raiz.

Zonta et al. (2009) estudaram a influência de doses de polímeros hidroabsorventes (0,0, 3,0, 6,0 e 9,0 g/vaso) no desenvolvimento inicial da lavoura de cafeeiro conillon. O experimento foi realizado em vasos de 10 L e

foram avaliados os seguintes parâmetros: altura das mudas, diâmetro do caule, massa fresca e seca da parte aérea, massa fresca e seca das raízes e área foliar. Os resultados indicaram que a melhor dose de hidroabsorvente para o desenvolvimento inicial da cultura de cafeeiro foi 9,0 g/vaso, demonstrando que o polímero melhora a retenção de água no solo, contribuindo diretamente para o crescimento da planta.

De modo geral, nota-se uma considerável existência de inúmeros trabalhos sobre a aplicação de hidrogel no desenvolvimento e transplântio de mudas de cafeeiro. Porém a maioria dos hidrogéis testados são comerciais e de origem sintética. Entretanto, o presente trabalho relata a aplicação de um novo hidrogel contendo nanoargila cloisita- Na^+ e polissacarídeo carboximetilcelulose para liberação controlada de água e micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro.

3 JUSTIFICATIVAS

As condições climáticas vêm sofrendo diversas modificações a cada dia. Essa mudança acarreta impactos em vários setores, entre eles destaca-se os impactos na agricultura. Em contrapartida o crescimento populacional progressivo, desenvolvimento industrial e agroindustrial exigem um aumento significativo na produção de alimentos. Tais fatores, resultam em um aumento intensivo das atividades agrícolas, favorecendo o aumento do consumo de água, fertilizantes, pesticidas e o uso intensivo do solo.

Deste modo, novas tecnologias para minimizar o uso intensivo de insumos agrícolas e consumo de água, se tornaram indispensáveis para o avanço da agricultura. Neste âmbito, o desenvolvimento de materiais de liberação controlada de fertilizantes, assim como para retenção prolongada de água no solo são necessários. No entanto, atualmente o grande desafio é desenvolver novos materiais ecologicamente corretos (biodegradáveis e atóxicos) com capacidade de liberação controlada de fertilizantes e retenção de água em solo. Neste contexto os hidrogéis à base de polissacarídeos com incorporação de nanoargila na matriz polimérica, vem se destacando recentemente devido as suas excelentes propriedades de retenção e liberação,

podendo contribuir para o desenvolvimento e rendimento de um determinado cultivo.

É importante destacar que a cultura do cafeeiro é uma das principais commodities globais. E no cenário agroindustrial brasileiro tem grande importância cultural, social e econômico, junção que nos leva a ser um dos países com maior produção e exportação. Desta forma, se faz necessário ao setor cafeeiro o aumento da eficiência produtiva e redução de custos para a melhora na competitividade de mercado, o que exige o desenvolvimento de inovações tecnológicas.

Portanto, a utilização de um novo material a base de polissacarídeo e nanoargila no cultivo de cafeeiro, principalmente na fase de implantação da lavoura no campo, certamente contribuirá com a disponibilidade de água e nutrientes para o seu desenvolvimento inicial e pegamento uniforme das mudas, minimizando perdas, possibilitando um melhor rendimento por área e o desenvolvimento da cultura nas regiões com déficit hídrico.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese foi desenvolver hidrogéis nanocompósitos (H-NC) e avaliar seu potencial como condicionador de solo e carreador de nutrientes para o desenvolvimento de mudas de cafeeiro.

4.1.1 Objetivos específicos

Desenvolver H-NC e investigar suas características hidrofílicas e parâmetros cinéticos por meio de medidas de grau de intumescimento em diferentes meios e em função de seus constituintes.

Avaliar a aplicação dos H-NC no comportamento das propriedades do solo.

Realizar estudo de aplicação de H-NC como carreadores de nutrientes no transplante de mudas de cafeeiro (*Coffea arabica* L.) “Catuaí Vermelho IAC/99” em vasos durante o período de 60 dias.

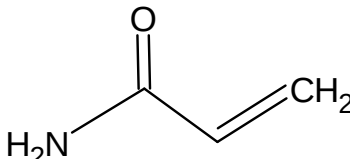
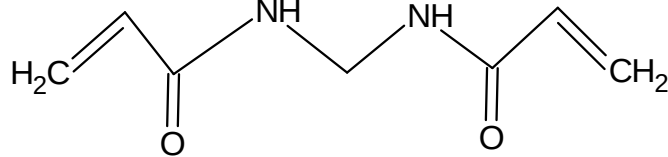
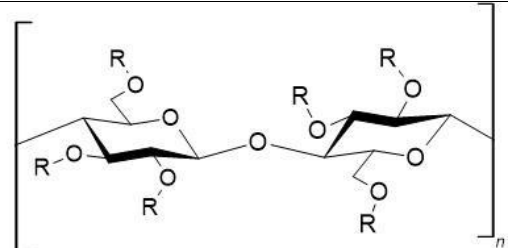
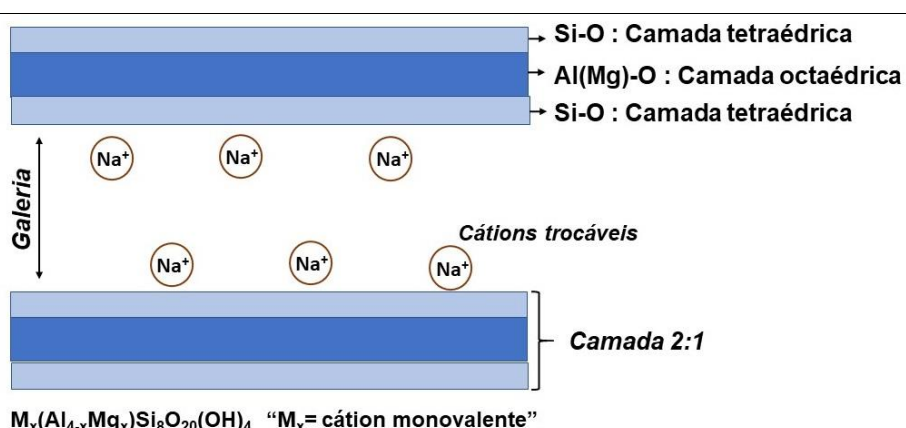
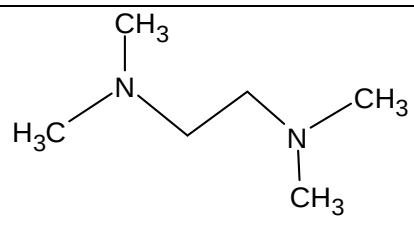
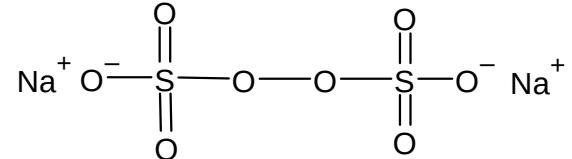
Determinar as concentrações de nutrientes nos tecidos foliares e radiculares das mudas de café ao final do experimento.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

O monômero acrilamida (AAM-pureza 98 %; MM = 71,08 g/mol), N', N'-metilenobisacrilamida (MBAAM-pureza 98 %; MM = 164,17 g/mol), cloreto de sódio (NaCl-pureza 99 %) e hidróxido de sódio (NaOH-pureza 97 %) foram adquiridos junto a Vetec-Brasil. A carboximetilcelulose (CMC, Mv = 114.000 g/mol) e o ácido clorídrico (HCl-pureza 36,5-38 %) foram obtidos da Synth-Brazil. O catalisador N-N-N'-N'-tetrametiletenodiamina (TEMED) e o persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) foram adquiridos junto a Labsynth. A nanoargila Cloisita-Na⁺ (Clt-Na⁺) foi obtida da Southern Clay Products®. A Tabela 1 demonstra as estruturas químicas dos reagentes utilizados na síntese dos hidrogéis.

Tabela 1: Estruturas químicas dos componentes utilizados para síntese dos hidrogéis.

Reagentes	Estruturas
Acrilamida (AAm)	
N', N'-metilenobisacrilamida (MBAAm)	
Carboximetilcelulose (CMC)	 R=H ou CH₂COOH
Nanoargila Cloisita-Na ⁺ (Clt-Na ⁺)	
N-N'-N'-N'-tetrametiletenodiamina (TEMED)	
Persulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₈)	

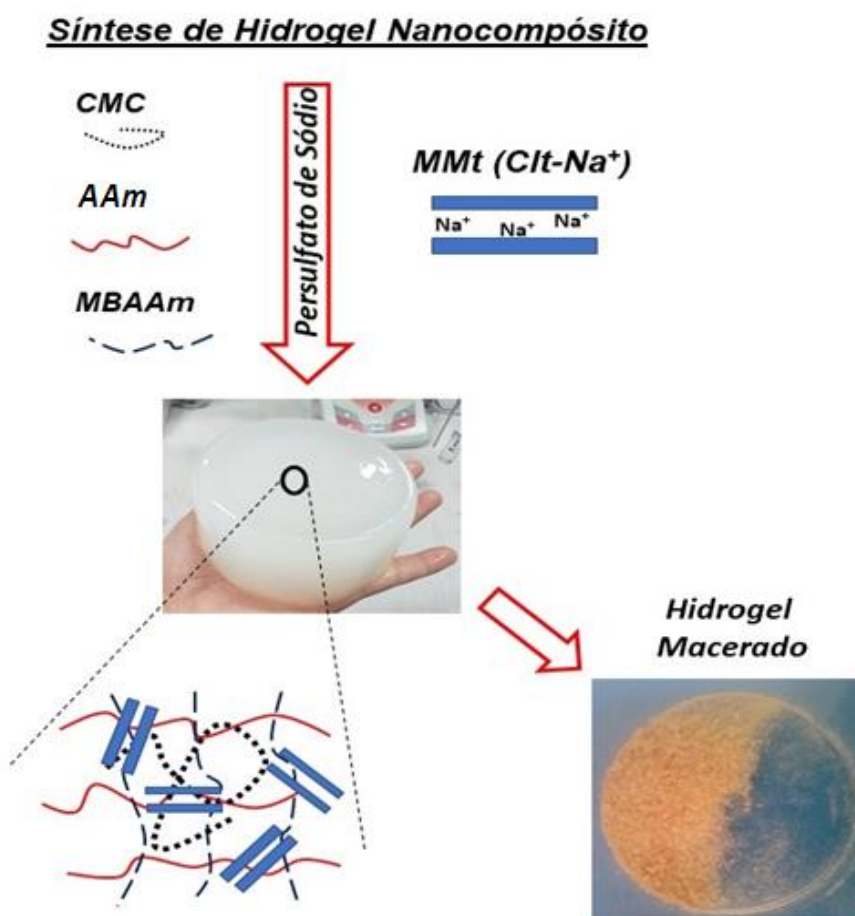
Fonte: Próprio autor

5.2 Síntese dos hidrogéis nanocompósitos com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺

Os hidrogéis constituídos de AAm, CMC e diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ foram obtidos por meio de polimerização via radical livre. Estes foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa “Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos” (GCNH) alocado no Departamento de Física e Química (DFQ), Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filhos (FEIS-UNESP), Ilha Solteira-SP. As concentrações dos reagentes utilizados foram estabelecidas em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa GCNH (NASCIMENTO et al., 2016) e pelo mesmo autor deste trabalho (YONEZAWA, 2016).

Os hidrogéis foram sintetizados em diferentes concentrações de Clt-Na⁺: 0, 10 e 20 % em relação a massa de AAm e CMC. Para realização da síntese dos hidrogéis nanocompósitos (H-NC), a nanoargila Clt-Na⁺ foi dispersada, sob agitação magnética, em 27 mL de água deionizada, e logo em seguida, 1,0 % m/v do polissacarídeo CMC foi solubilizado nesta dispersão sob agitação magnética. Após, 6,0 % m/v do monômero acrilamida (AAm) e 0,078 g do agente de reticulação metilenobisacrilamida (MBAAm) foram adicionados à solução. Em seguida, foi adicionado 1,0 mL da solução de N, N, N', N' - tetrametilenodiamida (TEMED) (0,2 mol/L, C_t = 0,006 mol/L). Com o objetivo de aumentar a eficiência da polimerização, foi inserido o gás nitrogênio (N₂) por 30 minutos. Por fim, sob agitação lenta, o iniciador persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) foi acrescentado com a finalidade de iniciar uma polimerização via radical livre. Posteriormente, a solução permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas, com o intuito de obter a total polimerização. Após esse processo, os hidrogéis foram purificados em água deionizada durante 7 dias, sendo a água de diálise trocada diariamente. Durante esta ação, os componentes que não participaram da reação são removidos, e em seguida os mesmos foram macerados e secos (40 °C) por 24 horas, para posteriormente ser aplicado no transplante de mudas de cafeeiro. A Figura 2 demonstra simplificada a síntese do H-NC.

Figura 2: Diagrama da rota de síntese dos hidrogéis nanocompósitos híbridos



5.3 Caracterizações hidrofílicas e cinéticas dos hidrogéis nanocompósitos

5.3.1 Grau de intumescimento (Q) em diferentes valores de pH

O pH do solo varia de acordo com a região, tipo de solo e profundidade. Deste modo, foi investigado o comportamento do grau de intumescimento dos H-NC variando o pH do meio de intumescimento. Após a purificação dos hidrogéis, os mesmos foram cortados em forma circular utilizando um molde, e estes foram secos em uma estufa por 24 horas com temperatura controlada de 40° C. Finalizando esta etapa, mediu-se a massa seca (M_s) das amostras e em seguida, estes foram postos para intumescer em diferentes soluções com pH de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 9. Os H-NC analisados foram 0 % 10 % e 20 % de Clt- Na^+ .

Para obtenção das soluções foi preparada inicialmente uma solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl} = 0,1 \text{ mol/L}$), e em seguida com o auxílio de um pHmetro

(modelo PG 1800 GEHAKA), o pH do meio foi ajustado utilizando o ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH).

O grau de intumescimento em diferentes pHs foi calculado utilizando a equação 1. Para cada tempo, as amostras foram retiradas do meio de intumescimento e pesadas em tempos pré-determinados (M_t) até que o estado de equilíbrio de intumescimento fosse atingido, doravante denominado como Q_{eq} . As amostras foram retiradas do meio de intumescimento e seca suavemente com um papel para retirar o excesso da solução e assim se obter melhores resultados.

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \quad \text{eq.1}$$

5.3.2 Parâmetros Cinéticos

O parâmetro cinético é uma modelagem matemática utilizada para determinar o mecanismo de difusão em matrizes poliméricas (LIN, METTERS, 2006; CACCAVO, 2019). O mecanismo de absorção de água em solução de solo e soluções com diferentes pHs das amostras de hidrogéis contendo diferentes concentrações de Clt- Na^+ foram determinados pelas equações 2 e 3 (PEPPAS et al., 2000; SIEPMANN; PEPPAS, 2001; ZONATTO et al., 2017; MOTAMED I et al., 2020):

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = k t^n \quad \text{eq. 2}$$

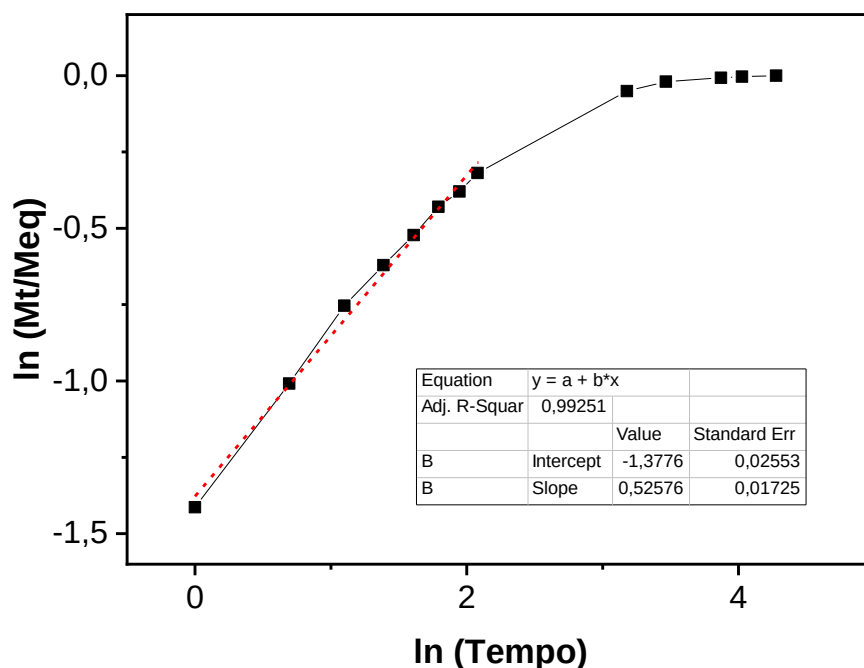
$$\ln \frac{M_t}{M_{eq}} = \ln k + n \ln(t) \quad \text{eq. 3}$$

onde M_{eq} é a massa intumescida no equilíbrio e t é o tempo. O mecanismo responsável pelo transporte da solução para o interior das amostras é representado pela letra n (expoente difusional), e k (coeficiente de difusão) está relacionado com a velocidade de absorção do solvente.

Aplicando o logaritmo neperiano em ambos os lados (eq. 3), é possível construir um gráfico de $\ln(M_t/M_{eq})$ em função $\ln(t)$. No entanto, a equação 3 só

pode ser aplicada até aproximadamente 60 % da curva, pois após este estágio, o grau de intumescimento não sofre mais variação com o tempo, atingindo o estado de equilíbrio. Sendo assim, o n é representado pelo coeficiente angular da reta e k obtido a partir do coeficiente linear (FIGURA 3).

Figura 3: Curva de $\ln (Mt/Meq)$ vs $\ln (\text{Tempo})$ para a amostra de hidrogel sem $\text{Cl}^- \text{Na}^+$.



Fonte: Próprio autor

5.3.3 Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em solução de solo

O solo utilizado para a extração da solução foi disponibilizado pelo Departamento de Fitossanidade e Engenharia Rural e Solos (DEFERS), FEIS-UNESP e coletado na fazenda experimental da UNESP, localizada na cidade de Selvíria - MS. A Tabela 2 demonstra as características químicas do solo analisado pelo laboratório de fertilidade de solo do DEFERS.

Tabela 2: Características química do solo (1).

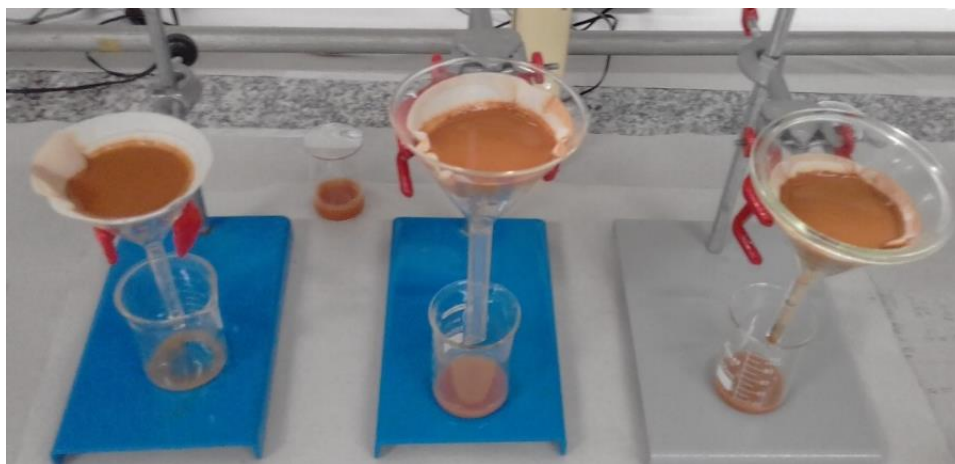
pH	M.O.	P	S-SO ₄	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB
CaCl ₂	g/dm ³	mg/dm ³	mmol _c /dm ³						
4,5	13	2	5	1,3	4	2	2	18	7,3

CTC	V	Ca/CTC	Mg/CTC	m	B	Cu	Fe	Mn	Zn
mmol _c /dm ³	%	mg/dm ³							
25,3	29	16	8	22	0,08	0,8	31	7,9	1,0

Fonte: Próprio autor

A solução de solo foi inicialmente preparada em um béquer, contendo 100,0 mL de água destilada e 50,0 g de solo, sob agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada em um filtro de papel, de modo a simular um processo de lixiviação (FIGURA 4). O lixiviado foi coletado e alocado em recipientes devidamente fechados. Para avaliar o comportamento de intumescimento em solução de solo dos hidrogéis, mediu-se a massa seca das amostras de hidrogéis contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ (0, 10 e 20 %) em uma balança analítica. E posteriormente, estes foram intumescidos em 20,0 mL de solução de solo coletada no processo de lixiviação (análise realizada em triplicata).

Figura 4: Processo de obtenção da solução de solo.



Fonte: Próprio autor

O grau de intumescimento em solução de solo foi determinado de acordo com a equação 1 descrita no item 5.3.1.

5.3.4 Ciclo de intumescimento e secagem em solução com pH = 6

Para estudar o número de ciclos de intumescimento no equilíbrio ($CQeq.$) (equação 4) e secagem que os hidrogéis poderão sofrer quando aplicados em um determinado cultivo, optou-se por analisar tais ciclos em solução com pH = 6 devido o pH ideal do solo (pH = 5,5 a pH = 6,5) para plantio. O experimento foi realizado com as amostras contendo 0, 10 e 20 % de Clt- Na^+ .

As amostras de formato cilíndrico, secas em estufa a 40 °C, foram colocadas para intumescer até atingir a massa intumescida no equilíbrio (Meq) nesta solução de pH = 6 preparada como descrita no item 5.3.1. As amostras intumescidas até seu estado de equilíbrio foram pesadas e em seguida, secas novamente, e submetidas à um novo ciclo de intumescimento.

$$CQeq. = \frac{Meq}{Ms} \quad eq.4$$

5.4 Análise do comportamento dos hidrogéis nanocompósitos incorporado ao solo

5.4.1 Efeito dos hidrogéis contendo 0, 10 e 20 % de Clt- Na^+ nos valores de pH da solução de solo

As análises do efeito dos H-NC em solução de solo foram adaptadas de acordo com a metodologia descrita por Wang et al. (2014). A solução de solo foi inicialmente preparada em um béquer, contendo 100 mL de água deionizada e 50 g de solo (2:1). O solo foi agitado mecanicamente durante 10 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada por filtração simples, sendo o filtrado coletado. O pH da solução de solo filtrada foi ajustado com solução de HCl (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L), de acordo com os valores de pH utilizados para a realização da análise (pH 4, 5, 8 e 9). As amostras de hidrogéis foram imersas em 50 mL de solução de solo, com diferentes valores de pH, sob agitação contínua de 70,0 rpm por 24 horas. Posteriormente os valores de pH foram medidos em um pHmetro (modelo PG 1800 GEHAKA).

5.4.2 Capacidade de retenção de água no solo em temperatura ambiente

O método adotado foi baseado em Rop et al. (2019). Para analisar a taxa de evaporação de água em solo utilizou-se copos plásticos com pequenos orifícios na parte inferior do mesmo, recobertos com papel filtro para evitar com que pequenas partículas de solo fossem perdidas durante as análises. As amostras de solo utilizadas foram secas em estufa com temperatura controlada (60 °C) por 24 horas e passadas por uma peneira de 2,0 mm. As amostras de hidrogéis analisadas foram 0, 10 e 20 % de Clt-Na⁺. Para preparar os recipientes a serem analisados foram adicionados 50,0 g de solo em copo plástico, em seguida 1,0 g de hidrogel seco e mais 50,0 g de solo sobre a amostra. É importante ressaltar que foram estudados 4 tratamentos (controle, 0, 10 e 20 %) e cada tratamento foi analisado em triplicata. Estes foram colocados em um recipiente com água deionizada, o que permitiu a absorção de água por capilaridade durante 24 horas. Posteriormente, foram removidos, e o excesso de água foi drenado por gravidade até que vestígios de gotejamento não fossem mais observados. Em seguida, os recipientes foram pesados em intervalos de tempos pré-determinados em temperatura ambiente até que não houvesse mais mudança de massa perceptíveis. Assim foi possível construir uma curva de taxa de evaporação de água em função do tempo através da equação 5:

$$W (\%) = \frac{W_t - W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{eq.5}$$

onde W (%) é o percentual da taxa de evaporação de água em solo, W_s é a massa seca do sistema (solo + hidrogel) e W_t os valores de massa do sistema após um tempo “t”. É importante ressaltar que foram subtraídos a massa do copo vazio e do papel filtro úmido para que se pudesse calcular com exatidão a taxa de evaporação de água em solo.

5.4.3 Ciclo da capacidade de retenção de água no solo em temperatura ambiente

A instabilidade de períodos chuvosos e longas estiagens poderá afetar a capacidade de retenção de água dos hidrogéis no solo. Portanto, para testar a capacidade de retenção de água deste material quando incorporado ao solo por um longo período de tempo, foram analisados ciclos de taxa de evaporação de

água no solo contendo H-NC, durante estágios sequenciais de absorção e secagem de água das amostras analisadas. A metodologia utilizada foi à mesma descrita no item 5.4.2, sofrendo algumas alterações. Sendo que estas alterações consistem em medir a massa dos recipientes encharcados (intumescidos) em seu estado de equilíbrio. Em seguida, os recipientes foram submetidos a secagem em temperatura ambiente até alcançarem uma massa seca constante. Os mesmos recipientes foram submetidos novamente ao ciclo de encharcamento (intumescimento) e secagem. Este ciclo foi repetido quatro vezes, sendo que cada ciclo foi analisado por um período de 30 dias e calculado de acordo com a equação 5.

5.4.4 Efeitos de diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard

Os hidrogéis sintetizados foram incorporados ao solo com o objetivo de simular uma possível aplicação deste material na agricultura. Para este experimento, foram analisadas diferentes concentrações de hidrogéis na retenção de umidade com um solo de textura arenosa (913 g/Kg de areia total, 72 g/Kg de argila e 14 g/Kg de silte). Todo o processo de obtenção do solo e os resultados da análise do solo estão demonstrados na Tabela 2 do item 5.3.3.

Uma quantidade fixa de solo foi seca a 60 °C em estufa com temperatura controlada por 48 horas e peneirada com peneira de mesh 2,0 mm. As concentrações de hidrogéis secos utilizadas foram 0 (controle), 0,1 e 0,5 % em relação a massa seca de solo. Misturou-se o solo e hidrogel, em seguida foram depositados em copos plásticos e colocados para saturar em uma bandeja com água por 24 horas. Após 24 horas, os recipientes foram retirados da bandeja com água, e o excesso de água foi drenado por gravidade por 12 horas. Posteriormente as amostras foram coletadas em anéis cilíndricos de aço inox e deixadas saturar novamente por 24 horas em bandeja com água. Após a saturação, os anéis com solo em diferentes concentrações de hidrogéis foram analisados por placa de pressão de Richard em várias tensões (0, 60, 500, 800, 1000, 5000 e 15000 CCA). Para cada tensão, as amostras foram pesadas após o fluxo de água cessar completamente (FIGURA 5). Ao final da última tensão aplicada as amostras foram secas a 105 °C por 24 horas e pesadas novamente.

A retenção de umidade (equação 6), macroporosidade (equação 7), microporosidade (equação 8), porosidade total (equação 9) e densidade (equação 10) foram calculadas, como segue:

$$Retenção\ de\ umidade = \frac{(PTE - (TE + PS))}{Va} \quad eq.6$$

$$Macroporosidade = \frac{(PE - TE) - (PU - TU)}{Va} \times 100 \quad eq.7$$

$$Microporosidade = \frac{(PU - TU) - (PS - TS)}{Va} \times 100 \quad eq.8$$

$$PT = macroporosidade + microporosidade \quad eq.9$$

$$Densidade = \frac{PS - TS}{Va} \quad eq.10$$

onde PTE - Peso em tensões específicas, PE – Peso encharcado, TE – Tara encharcada, PU – Peso úmido, TU – Tara úmida, PS – Peso seco, TS – Tara seca, PT – Porosidade total e Va – Volume do anel.

Figura 5: Fluxograma da análise de retenção de umidade por placa de pressão de Richard.



Fonte: próprio autor

5.4.5 Efeitos dos hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt- Na^+ na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard

Os procedimentos utilizados na retenção de umidade e porosidade do solo foram os mesmos retratados no item 5.4.4. Diferentemente do item acima (5.4.4), aqui foram testados H-NC sintetizados com 0, 10 e 20 % de nanoargila Clt- Na^+ incorporado ao solo. As quantidades de H-NC secas utilizadas nestes experimentos foram de 0,5 % em relação ao solo seco.

5.5 Aplicação de hidrogéis no transplante de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

A parte experimental da aplicação de hidrogéis no transplante de mudas de cafeeiro em casa de vegetação foi dividida em 3 etapas: na primeira, variou-se a concentração de hidrogel sintetizado com AAm e CMC; na segunda, utilizou-se os H-NC contendo 0, 10 e 20 % de nanoargila Clt- Na^+ , e por fim, na terceira aplicou-se os H-NC de 20 %, adsorvidos com micronutrientes (Cu, Zn e Mn).

5.5.1 Primeiro experimento: diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC

O experimento foi conduzido em Ilha Solteira – SP, em casa de vegetação (ambiente protegido) do tipo arco conjugado, coberto com filme plástico de polietileno e tela em toda sua área externa, sem controle de umidade relativa do ar e temperatura (FIGURA 6). A casa de vegetação está localizada na Universidade Estadual “Júlio Mesquita Filho” – UNESP, na área externa do departamento DEFERS. Os ensaios foram realizados no período de 11 de novembro de 2017 a 09 de janeiro de 2018. Foram utilizadas mudas de cafeeiro (*Catuaí vermelho* IAC/99), com 1 ano de idade, produzidas em sacos plásticos de polietileno, proveniente do viveiro comercial, localizado na fazenda Matinha em Vargem Bonita-MG.

Para a realização do experimento foram utilizados vasos de 10 L, em um delineamento inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (controle, 1,0, 2,0, e 3,0 g) e 4 repetições em cada tratamento, totalizando 16 vasos. Os tratamentos utilizados foram aplicados de acordo com a variação da concentração de hidrogel sintetizado com AAm, MBAAm e CMC no laboratório de Química do DFQ-UNESP. Tais variações da concentração dos hidrogéis utilizados nestas aplicações foram empregadas para determinar a melhor concentração durante o transplante e desenvolvimento de mudas de cafeeiro.

Figura 6: Estufa utilizada para a aplicação de hidrogel no transplante das mudas de cafeeiro.



Fonte: próprio autor.

O solo utilizado no experimento foi coletado da fazenda Universidade Estadual “Júlio Mesquita Filho” - UNESP, localizada na cidade Selvíria– MS. O solo foi analisado e sua composição foi determinada pelo laboratório de fertilidade do solo do departamento DEFERS-UNESP. É importante destacar que o solo foi coletado com profundidade máxima de 25 cm, e a análise o classificou como Neossolo Quartzarênico de textura arenosa (SANTOS et al., 2018). As características químicas do solo estão demonstradas na Tabela 2 do item 5.3.3. Devido ao baixo pH do solo, optou-se por realizar a calagem, utilizando 5,0 g de calcário dolomítico por vaso, mantendo-os úmidos durante 30 dias.

A adubação de plantio e cobertura foram realizadas com base na análise de solo e de acordo com Malavolta (1993), utilizando diferentes fertilizantes: superfosfato triplo, sulfato de amônio, cloreto de potássio, ácido bórico, sulfato de zinco e sulfato de cobre (lembrando que todos os sulfatos utilizados ajudam na complementação de enxofre) como fonte de macro e micronutrientes. É importante ressaltar que todas as adubações foram reduzidas pela metade, devido o curto intervalo do experimento (60 dias). Assim, a quantidade de macro e micronutrientes utilizadas foram: 34,9 g de P_2O_5 ; 10,0 g de K_2O ; 0,5 g de B; 0,5 g de Zn e 0,5 g de Cu por vaso. E após 20 dias do transplante, foi realizada uma adubação de cobertura com 1,0 g de N e 5,0 g de K_2O (FIGURA 7). Os macros e micronutrientes utilizados na adubação do plantio foram adicionados (misturado com solo) em covas laterais nos vasos preenchidos com solo (FIGURA 8).

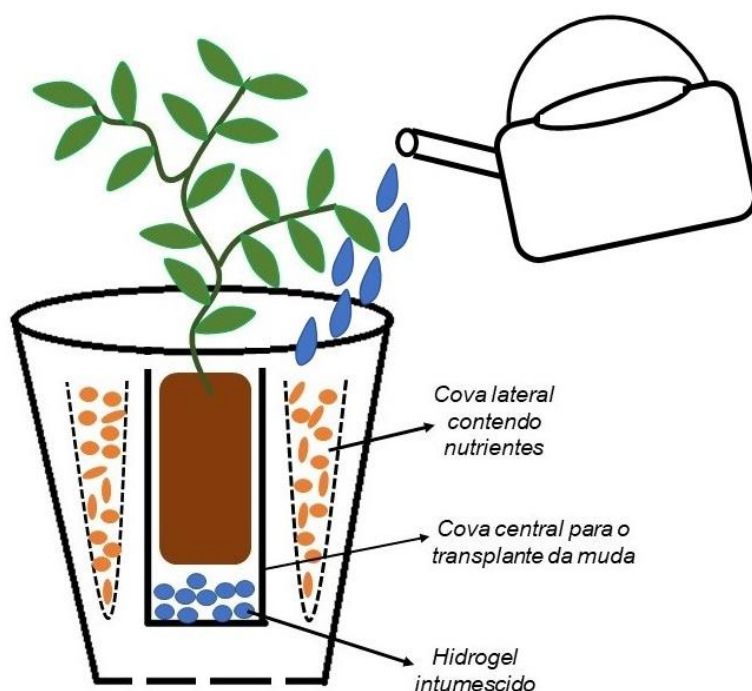
Figura 7: Adubação de cobertura aplicada após 20 dias do transplântio das mudas de cafeeiro.



Fonte: Próprio autor

Para a realização do transplântio de mudas de cafeeiro foram feitas covas com diâmetro de 12 cm e profundidade de 18 cm em todos os vasos. Os hidrogéis previamente hidratados com água deionizada durante 24 horas foram adicionados às covas antes do transplântio das mudas com o objetivo de simular um possível plantio em campo. Em seguida, foi plantada uma muda de cafeeiro por vaso, foram sobrepostas no hidrogel (dentro da cova) e recoberta com solo (FIGURA 8). Em cada vaso com as mudas de café transplantadas foram adicionados 1,5 L de água em dias alternados.

Figura 8: Representação da metodologia do transplântio de mudas de cafeeiro.



Fonte: Próprio autor

5.5.2 Análises das variáveis morfológicas

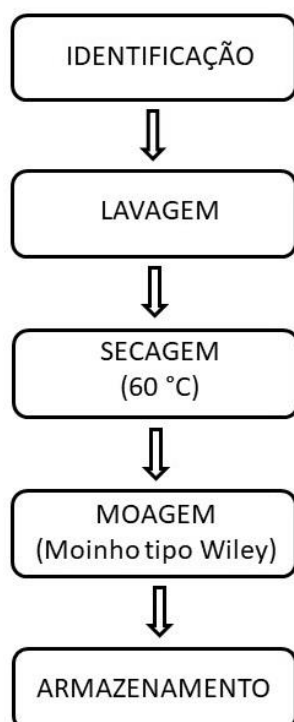
Visando avaliar o desenvolvimento e a qualidade das mudas de cafeeiro em diferentes dosagens de hidrogéis sintetizados com AAm e CMC, após 60 dias do transplântio, foram determinados os seguintes parâmetros: diâmetro do caule (DC), medido a partir de um micrometro com precisão de 0,001 mm (Mitutoyo) e expresso em milímetros; altura da parte aérea (APA), tamanho da raiz (TR), altura total (AT), expressa em centímetros, medidos com uma régua milimetrada; massa fresca (MFA) e seca da parte aérea (MSA), massa fresca (MFR) e seca da raiz (MSR), massa fresca (MFT) e seca total (MST) expressa em gramas, pesadas em uma balança analítica. Com relação a obtenção das massas secas, as amostras foram submetidas em estufa de circulação forçada a 60 °C até a massa constante, e por fim, o índice de qualidade de Dickson (IQD) foi obtido usando a equação 11 descrita por Dickson, Leaf e Hosner (1960):

$$IQD = \left[\frac{MST}{(APA/DC) + (MSA/MSR)} \right] \quad \text{eq.11}$$

5.5.3 Determinação de macro e micronutrientes da parte aérea e da raiz das mudas de cafeeiro

Após os 60 dias do transplântio das mudas de cafeeiro, as mesmas foram colhidas e levadas ao laboratório de nutrição de plantas da UNESP – Campus de Ilha Solteira, para serem devidamente preparadas para análise (FIGURA 9).

Figura 9: Fluxograma do preparo das amostras



Fonte: Próprio autor

Todas as análises químicas foram determinadas segundo a metodologia descrita por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997) e Teixeira Filho et al. (2018). Todos os reagentes utilizados foram disponibilizados pelo laboratório de nutrição de plantas do departamento DEFERS na Universidade Estadual “Júlio Mesquita Filho” - UNESP localizado em Ilha Solteira -SP.

5.5.3.1 Digestão sulfúrica e determinação de nitrogênio

A digestão sulfúrica foi preparada com 100 mg de matéria seca, acrescentando em seguida 400 mg da mistura digestora e 3,0 mL de ácido

sulfúrico em tubos de ensaio. A mistura digestora foi preparada com 485 g de sulfato de sódio anidro, 36 g de seleneto de sódio e 40 g de sulfato de cobre pentahidratado. Os tubos de ensaio foram levados a capela por 90 minutos a 350 °C. Posteriormente as amostras foram realocadas em temperatura ambiente para arrefecimento, e em seguida, adicionou-se 10 mL de água deionizada e seguiram para o destilador de nitrogênio onde passaram pelo processo de destilação. Por fim, após este último procedimento as amostras foram tituladas com HCl (0,05 mol/L) (FIGURA 10). A análise de nitrogênio foi baseada no método semi-macro-Kjeldahl. O princípio deste método é transformar o nitrogênio amoniacal em amônia, em que é fixada pelo ácido bórico e posteriormente titulada com ácido clorídrico (HCl 0,05 mol/L) e indicador ácido/base.

Figura 10: Fluxograma da determinação de nitrogênio.

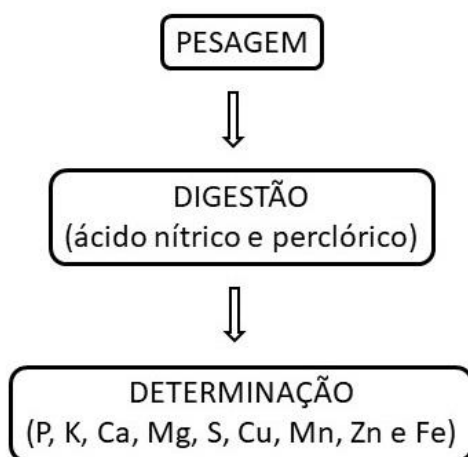


Fonte: Próprio autor

5.5.3.2 Digestão nitro-perclórica e determinação dos nutrientes P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn

Para a digestão nitro-perclórica foi adicionado em tubo de ensaio 250 mg de amostra seca, 3,0 mL de solução ácido nítrico + ácido perclórico (2:1 v/v), e em seguida as amostras foram submetidas ao aumento de temperatura lenta e gradativa de 80 °C a 210 °C. Posteriormente, as amostras foram deixadas arrefecer até a temperatura ambiente e completadas com 25 mL de água deionizada. A Figura 11 ilustra algumas etapas simplificadas para a determinação destes nutrientes.

Figura 11: Fluxograma da determinação dos elementos P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn.



Fonte: Próprio autor

A determinação do elemento P nas amostras se baseia no método de calorimetria de metavanadato. Para isto, foram pipetados 1,0 mL da digestão nitro-perclórica, 4,0 mL de água deionizada e 2,0 mL da mistura de molibdato de amônio (5,0 %) e metavanadato de amônio (0,25 %). Após esse procedimento, as amostras foram deixadas para reagir (repouso) durante 5 minutos. A leitura do elemento P foi feita através de espectrofotômetro UV-visível, modelo biospectro SP-220 em comprimento de onda de 420 nm.

O elemento S foi determinado pelo método turbidimétrico de sulfato de bário utilizando um espectrofotômetro UV-visível, modelo biospectro SP-220 com comprimento de onda de 420 nm. Para a análise de S foram adicionados

5,0 mL do extrato n tro-perclórico, 1,0 mL de ácido clorídrico (6 mol/L) e 500 mg de cloreto de bário em tubos de ensaios, e estes agitados por 30 segundos.

Para a determinação dos elementos Ca, Mg e K, utilizou-se espectrometria de absorção atômica. É importante destacar que a leitura do elemento K é realizada por emissão, diferente dos elementos Ca e Mg que são feitas por absorção atômica. Deste modo, para preparação das soluções em função da quantificação dos elementos foi necessário transferir 0,4 mL da solução do extrato n tro-perclórico em recipientes de copos plásticos, 8,6 mL de água deionizada e 1,0 mL de da solução de lantânio (5,0 %). A adição do lantânio previne a formação de compostos termicamente estáveis entre o Mg e o Ca com o Al e fosfatos, ou seja, previne a interferência causados por fosfatos e Al. Do mesmo modo, utilizando-se o método de absorção atômica, foi possível determinar os micronutrientes catiônicos como: Cu, Fe, Mn e Zn diretamente da solução de extrato n tro-perclórico.

5.5.3.3 Digestão por via seca (incineração) e determinação de boro (B)

Para a análise da digestão por via seca foram pesadas 200 mg de m teria seca e adicionadas em cadinhos de porcelana, que em seguida, foram submetidos a uma temperatura de 550  C até a obtenção de cinzas. Após este processo, as amostras foram arrefecidas por 12 horas, e posteriormente, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (0,1 mol/L). Com auxílio de um bastão de vidro agitou-se a solução para a dissolução da cinza. Logo após esse procedimento pipetaram-se 2,0 mL do sobrenadante, 2,0 mL da solução tampão para B (solução tampão: 800 mL de água deionizada, 500 g de acetato de amônio, 30 g de EDTA-2Na e 250 mL de ácido acético), 2,0 mL da solução de azometina H em tubos de ensaios plásticos. A Figura 12 demonstra as etapas para a determinação de B. As leituras foram realizadas utilizando espectrofotômetro UV-visível, modelo biospectro SP-220 com comprimento de onda de 420 nm.

Figura 12: Fluxograma para determinação de boro.



Fonte: Próprio autor

5.5.4 Segundo experimento: hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na⁺ no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

A metodologia utilizada no transplântio, nas análises das variáveis e na determinação de macro e micronutrientes das mudas de cafeeiro foram as mesmas descritas nos itens 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3, respectivamente. O solo utilizado nesta aplicação é o mesmo descrito no item 5.3.3 e as mudas utilizadas no plantio são da mesma espécie e da mesma idade (1 ano) utilizadas no transplântio de mudas do item 5.5.1. O experimento foi realizado no período de 11 de novembro de 2018 a 09 de janeiro de 2019. O objetivo desta seção foi investigar a aplicação de 3,0 g de hidrogéis contendo 0, 10 e 20 % de Clt-Na⁺ no transplântio e desenvolvimento de mudas de cafeeiro. O experimento foi submetido a algumas alterações, em que consistem em um experimento com um delineamento inteiramente casualizado, com 4 tratamentos e 5 repetições para cada tratamento. A quantidade de hidrogel utilizada neste experimento foi determinada de acordo com a aplicação do item 5.5.1.

5.5.5 Terceiro experimento: hidrogel nanocompósito de 20 % de Clt- Na^+ contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

É importante destacar que para a aplicação dos H-NC de 20 % contendo micronutrientes foram feitos levantamentos detalhados das aplicações dos itens 5.5.1 e 5.5.4 para se determinar a concentração ideal e o melhor H-NC para o transplântio das mudas de cafeeiro, assim como os teores de nutrientes que se sobressaíram nos resultados das análises de macro e micronutrientes. E para a quantificação dos nutrientes escolhidos na matriz dos H-NC, fez-se necessário a determinação da adsorção de nutrientes pelo hidrogel.

5.5.5.1 Investigação da adsorção dos micronutrientes (Cu, Zn e Mn) em hidrogéis nanocompósitos contendo 20 % de Clt- Na^+

O estudo de adsorção de micronutrientes em H-NC de 20 % é um importante parâmetro a se determinar, pois irá auxiliar na aplicação deste material no transplântio de muda de cafeeiro. É importante destacar que o uso do H-NC de 20 % utilizado neste estudo de adsorção foi escolhido com base nos resultados de aplicação descrita no item 5.5.4. Para quantificar os micronutrientes adsorvida pelas amostras de H-NC de 20 % foi utilizado o equipamento de espectroscopia de absorção atômica, modelo SpectrAA-55B do laboratório de nutrição de plantas, pertencente ao departamento DEFERS na Universidade Estadual “Júlio Mesquita Filho” - UNESP localizado em Ilha Solteira -SP.

No estudo de adsorção de micronutrientes foram preparadas soluções de sulfato de cobre, sulfato de zinco e sulfato de manganês. Em béqueres separados, adicionaram-se 200 mL das soluções de sulfato de cobre, sulfato de zinco e sulfato de manganês nas concentrações de 10, 5 e 20 ppm, respectivamente. Em seguida, 0,4 g de H-NC 20 % seco e macerado foi adicionado nas soluções sob agitação magnética e deixados intumescer até atingir seu equilíbrio. Após períodos de tempos pré-determinado (2, 4, 6, 8, 24 e 48 horas), a porcentagem de micronutriente absorvida (AD %) foi quantificada pela diferença entre a concentração da solução inicial (C_i) e a concentração na solução após o intumescimento do hidrogel (C_f), ou seja, após os períodos de

tempo pré-determinados (equação 12). A quantidade de micronutrientes absorvida por grama de hidrogel também foi determinado pela equação (13):

$$AD(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \text{eq.12}$$

$$Q_{abs} = \frac{[C_i - C_t] \times v_s}{m} \quad \text{eq.13}$$

onde Q_{abs} é massa de micronutrientes absorvida por grama de hidrogel (mg.g^{-1}), v_s é o volume da solução de micronutrientes e m é a massa de hidrogel (TANAKA, 2019 e WU, et al., 2020).

5.5.5.2 Aplicação de 3,0 g de hidrogéis nanocompósitos contendo 20 % de Clt- Na^+ com diferentes micronutrientes (Cu, Zn e Mn) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

A metodologia aplicada no transplântio de mudas de cafeeiro foi a mesma utilizada no item 5.5.1, sofrendo algumas alterações a fim de testar os H-NC contendo 20 % de Clt- Na^+ com diferentes micronutrientes. É importante destacar que a quantidade e o hidrogel utilizado neste experimento foi determinado de acordo com os resultados do item 5.5.1 e 5.5.4. O transplântio e o acompanhamento do desenvolvimento das mudas de cafeeiro foram realizados no período de 09 de novembro de 2019 a 07 de janeiro de 2020.

O solo utilizado neste experimento também foi coletado da fazenda Universidade Estadual “Júlio Mesquita Filho” - UNESP, localizada na cidade Selvíria-MS e analisado pelo laboratório de fertilidade do solo do departamento DEFERS-UNESP. As características químicas do solo estão demonstradas na Tabela 3.

Tabela 3: Características química do solo (2).

pH	M.O.	P	S-SO ₄	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB
CaCl ₂	g/dm ³	mg/dm ³	mmol/dm ³						
5,5	15	1	1	0,3	4	7	0	10	11,3

CTC	V	Ca/CTC	Mg/CTC	m	B	Cu	Fe	Mn	Zn
Mmol/dm ³	%	mg/dm ³							
21,3	53	19	33	0	0,10	0,3	14	3,1	0,4

Fonte: Próprio autor

As mudas aplicadas neste experimento são da mesma espécie e também da mesma idade (1 ano) utilizadas nos itens 5.5.1 e 5.5.4. As alterações deste experimento consistem em um delineamento inteiramente casualizado com 3 blocos, sendo cada bloco contendo 2 tratamentos e cada tratamento com 3 repetições (Tabela 4).

Tabela 4: Aplicação casualizada dos hidrogéis nanocompósitos contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

	Tratamento 1 (Triplicata)	Tratamento 2 (Triplicata)
Bloco I	Controle	Hidrogel + CuSO ₄
Bloco II	Controle	Hidrogel + ZnSO ₄
Bloco III	Controle	Hidrogel + MnSO ₄

Fonte: Próprio autor

As análises de variáveis e de micro e macronutrientes deste experimento foram determinadas de acordo com a metodologia descrita nos itens 5.5.2 e 5.5.3.

5.6 Análises Estatísticas

Com a finalidade de identificar a diferença estatística entre as médias dos tratamentos das aplicações de hidrogéis nanocompósitos híbridos no transplântio de mudas de cafeeiro, os resultados deste trabalho foram submetidos à análise de variância (ANOVA) dos dados com significância de 5,0 % de probabilidade e as medidas foram comparadas pelo teste Tukey 5 %, utilizando-se o programa computacional “SISVAR”, desenvolvido por Ferreira (2011).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterizações hidrofílicas e cinéticas dos hidrogéis nanocompósitos

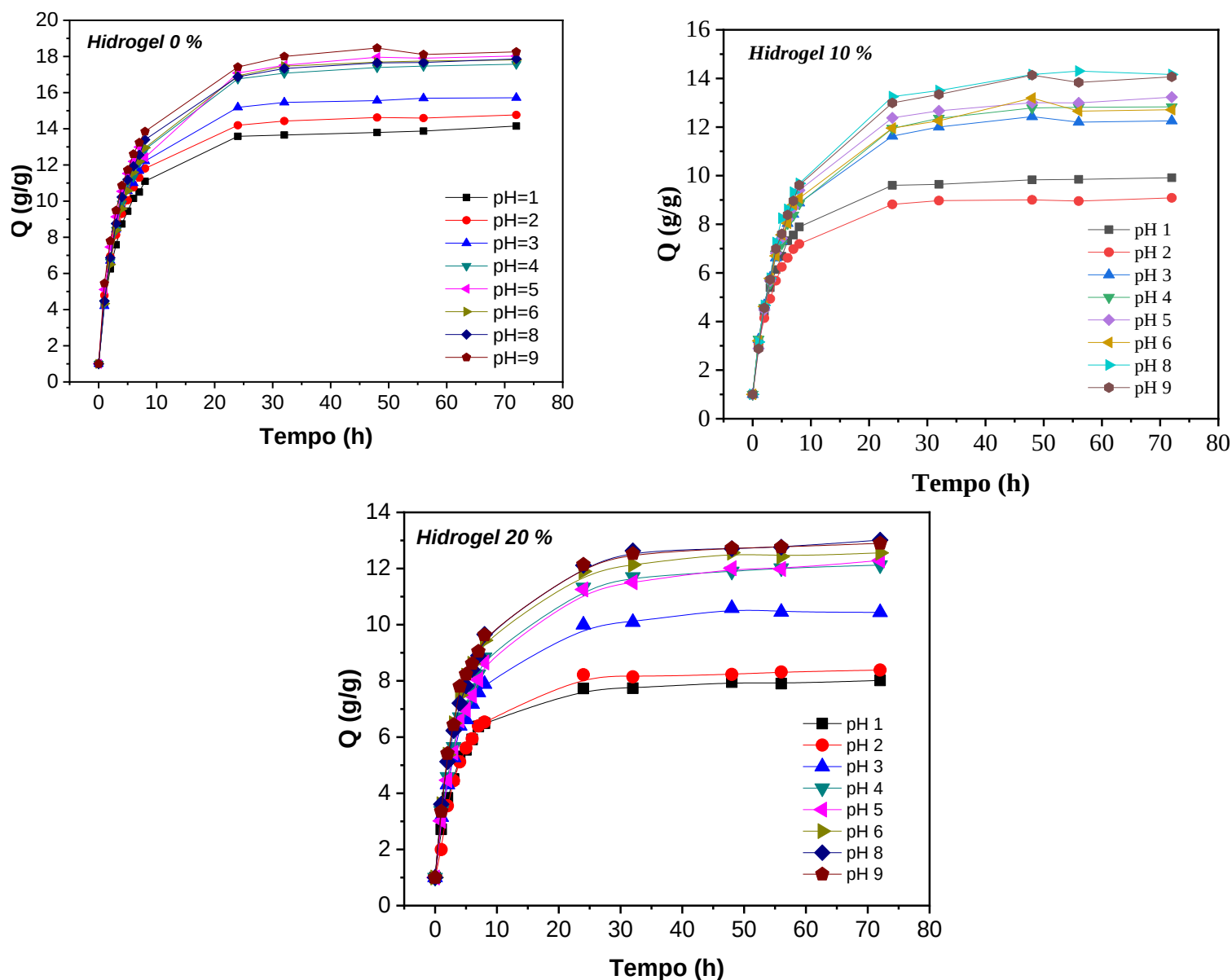
As finalidades destas análises foram compreender os fatores que influenciam no grau de intumescimento e analisar os parâmetros cinéticos dos H-NC. As caracterizações foram baseadas no grau de intumescimento em diferentes pHs e em solução de solo, fundamentados em uma possível aplicação, em que o pH e íons presentes no solo poderão desempenhar características hidrofílicas diversificadas nestas matrizes.

6.1.1 Grau de intumescimento (Q) em diferentes valores de pH

Uma importante característica dos hidrogéis é a sua sensibilidade quando expostos a soluções em diferentes pH. Portanto, analisando a influência desse fator no grau de intumescimento, tem-se uma prévia ideia do comportamento desse material quando aplicado por exemplo ao solo com diferentes pH. Os resultados do grau de intumescimento das amostras analisadas em diferentes soluções de pH são demonstrados na Figura 13.

Para todas as amostras analisadas, independente da concentração de $\text{Cl}^- \text{Na}^+$, notou-se uma rápida absorção da solução nas 8 primeiras horas, atingindo o seu estado de intumescimento no equilíbrio em aproximadamente 32 horas de análise. Outro fator importante observado foi que durante a análise não se observou nenhum tipo de degradação dos mesmos, evidenciando assim, uma boa estabilidade das amostras quanto expostos a esta faixa de pH.

Figura 13: Grau de intumescimento (Q) em função do tempo dos hidrogéis nanocompósitos com 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ em soluções com diferentes valores de pH.

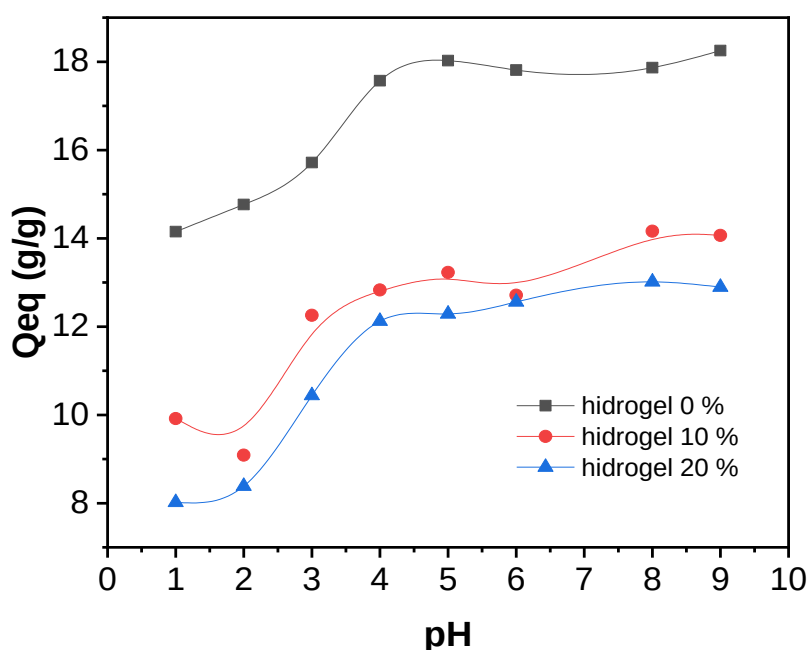


Fonte: Próprio autor

A Figura 14 representa o grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função de soluções com diferentes pH para as amostras contendo diferentes concentrações de Clt- Na^+ . Nota-se que o grau de intumescimento no equilíbrio é diretamente influenciado pela concentração de Clt- Na^+ inserida na matriz polimérica. Ou seja, independente do pH, com o aumento da concentração de Clt- Na^+ , o grau de intumescimento no equilíbrio diminui. Pode-se observar

também que todas as amostras analisadas evidenciaram comportamentos semelhantes no grau de intumescimento no equilíbrio em função do pH. Observa-se ainda que para todas as amostras analisadas o Q_{eq} aumentou acentuadamente entre pH 1 e pH 4. Este fato pode estar relacionado a ionização dos grupamentos carboxílico presentes na matriz dos hidrogéis, causando assim repulsão eletrostática e aumentando a absorção da solução (Wu et al. 2016; THOMBARE et al., 2018).

Figura 14: Grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função do pH dos hidrogéis nanocompósitos com 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ .

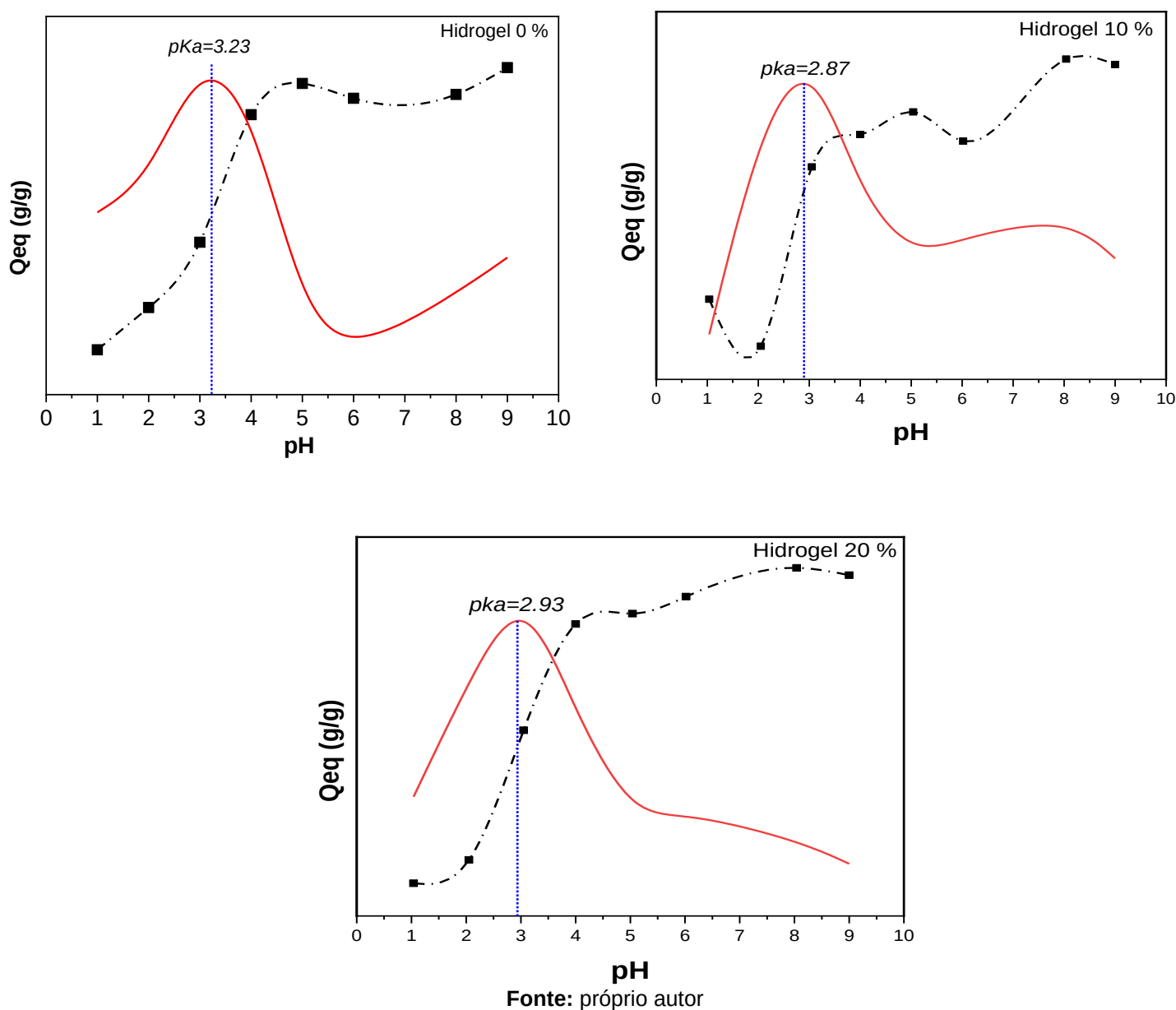


Fonte: Próprio autor

Nota-se na Figura 15 que o pK_a para o hidrogel sem Clt- Na^+ (hidrogel 0 %) é de 3,26, pK_a este próximo ao pK_a de grupamentos carboxílico presente na cadeia do CMC de 3,15 (GARCIA, MOURA e AOUADA, 2019). Demonstrando assim, que em $pH < pK_a$, o grau de intumescimento é baixo, pois os grupamentos $R-COOH$ presentes na estrutura do CMC encontram-se não ionizados devido a protonação dos mesmos ocasionada pela alta concentração de H^+ . Por outro lado, quando o $pH > pK_a$, tais grupamentos se encontram ionizados ($R-COO^-$) causando uma força de repulsão eletrostática aniônica, acarretando assim um

aumento entre os retículos porosos do hidrogel, fazendo com que o grau de intumescimento no equilíbrio aumente (FERNANDES et al., 2019).

Figura 15: Grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) em função do pH com suas referentes curvas de derivada e valores de pK_a dos hidrogéis 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ .

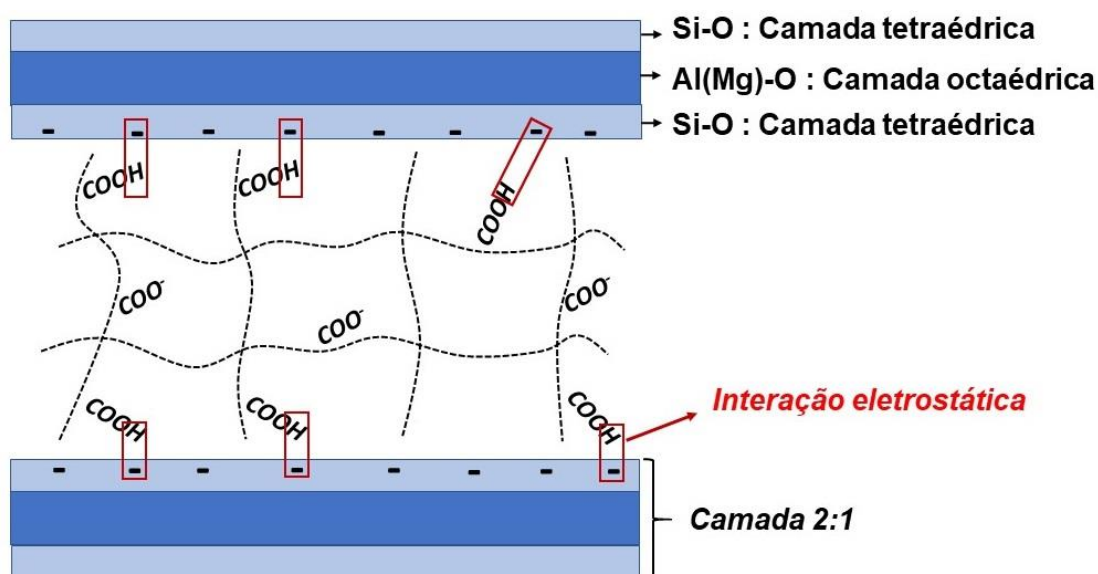


Observou-se também que os valores de pK_a confirmam a presença da nanoargila Clt- Na^+ incorporada na matriz polimérica, pois o pK_a das amostras de hidrogéis sintetizadas com Clt- Na^+ são menores ($pK_a = 2.87$ e $pK_a = 2.93$ para os hidrogéis contendo 10 e 20 % de Clt- Na^+ , respectivamente) quando comparado à amostra de hidrogel sem Clt- Na^+ ($pK_a = 3.26$). Resultados

similares também foram relatados por Junior et al. (2020), em que o pKa diminuiu com o aumento da concentração de nanoargila laponita incorporada na matriz do hidrogel.

A redução no valor do pKa provavelmente está relacionada com a eletronegatividade dos oxigênios da camada tetraédrica presentes na estrutura da Clt- Na^+ . Pois quando presente na matriz do hidrogel favorece a interação com os íons H^+ . Outro fator associado é a possível interação física da Clt- Na^+ com os grupamentos carboxílico presente na matriz, reduzindo a quantidade de grupamentos para serem ionizados, ou seja, quanto menor o pKa maior a quantidade de grupos carboxílicos protonados (FIGURA 16) (GARCIA, 2018; JUNIOR, 2019; CHAUDHURI et al., 2020).

Figura 16: Representação das interações físicas dos grupamentos carboxílicos referente a carboximetilcelulose com a nanoargila Clt- Na^+ presentes na matriz polimérica do hidrogel.



Fonte: Próprio autor

Portanto os resultados de pH e pKa nos ajudam a entender o comportamento desses H-NC, permitindo assim, controlar as propriedades hidrofílicas, sendo capaz de utilizá-las como uma alternativa promissora para liberação controlada de nutrientes para um determinado cultivo.

6.1.2 Parâmetro cinético de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em diferentes pH e em solução de solo

O parâmetro cinético de absorção do solvente em diferentes pH e em solução de solo para o interior do hidrogel estão demonstrados nas Tabelas 5 e 6. Segundo Vargas, (2005) e Ibrahim et al. (2016), os valores de $n < 0,45$ correspondem ao mecanismo de intumescimento considerado difusão *Fickiana*, também conhecido como caso I. Quando $n = 0,89$, denomina-se como transporte caso II e/ou difusão por relaxamento de cadeia. Para valores de $n > 0,89$, tem-se uma absorção concomitante relacionada aos processos de difusão, intumescimento e relaxação, conhecido também como super caso II de transporte. Os valores de $0,45 < n < 0,89$, indicam um transporte anômalo ou não-*Fickiano*, sendo caracterizados por mecanismo de difusão e intumescimento, simultaneamente.

Pode-se observar a partir da Tabela 5 que em torno de 83 % das amostras analisadas, independentes da faixa de pH, o processo de difusão ocorre por transporte anômalo ou não-*Fickiano*. Sendo assim, não foi possível observar uma variação significativa dos valores de n . Tais resultados corroboram com os resultados demonstrados por Garcia, Moura e Aouada (2019). Além disto, não foi observado também nenhuma dependência significativa do parâmetro cinético k ao variar os valores de pH ou concentração de nanoargila.

Vários trabalhos na literatura sobre parâmetros cinéticos de diferentes hidrogéis também demonstram comportamento cinético de transporte anômalo ou não-*Fickiano*. Juan et al. (2019) analisaram os parâmetros cinéticos de hidrogel sintetizado com ácido itacônico-co-acrilamida reticulado com MBAAm, descrevendo que a taxa média de difusão apresenta um comportamento de transporte não-*Fickiano* ou anômalo em água de Milli-Q e em diferentes soluções salinas. Segundo Mirkovic et al. (2020), hidrogéis a base de poli(N-isopropil-acrilamida) (NIPA) e diferentes concentrações de laponita XLG (1,0, 3,0 e 5,0 %) demonstram um comportamento cinético não-*Fickiano* ou transporte anômalo independente da concentração de argila na matriz polimérica.

Tabela 5: Valores de n , k e R^2 em soluções de NaCl (0,1 mol) com diferentes pH e diferentes concentrações de Clt-Na⁺.

Hidrogel 0 %								
<i>pH</i>	1	2	3	4	5	6	8	9
<i>n</i>	0,448	0,429	0,504	0,518	0,449	0,525	0,523	0,447
<i>k (h⁻¹)</i>	0,319	0,337	0,288	0,260	0,298	0,252	0,263	0,309
<i>R²</i>	0,990	0,990	0,972	0,984	0,971	0,992	0,986	0,992
Hidrogel 10 %								
<i>pH</i>	1	2	3	4	5	6	8	9
<i>n</i>	0,415	0,445	0,482	0,487	0,562	0,509	0,555	0,576
<i>k (h⁻¹)</i>	0,343	0,324	0,272	0,255	0,225	0,256	0,225	0,212
<i>R²</i>	0,996	0,993	0,996	0,995	0,994	0,996	0,991	0,993
Hidrogel 20 %								
<i>pH</i>	1	2	3	4	5	6	8	9
<i>n</i>	0,451	0,556	0,450	0,465	0,499	0,456	0,465	0,492
<i>k (h⁻¹)</i>	0,342	0,265	0,306	0,278	0,253	0,302	0,282	0,281
<i>R²</i>	0,986	0,961	0,989	0,996	0,992	0,982	0,996	0,969

Fonte: Próprio autor

A partir dos parâmetros cinéticos em solução de solo demonstrados na Tabela 6, pode-se notar um transporte preferencialmente anômalo sendo caracterizados por mecanismo de difusão e intumescimento, simultaneamente, independente da concentração de nanoargila Clt-Na⁺ na matriz do polímero. Observa-se ainda um acréscimo na velocidade de absorção com aumento da concentração de nanoargila Clt-Na⁺, indicado pelos valores de coeficiente de difusão representado por k (h⁻¹). Este incremento pode estar relacionado a presença da Clt-Na⁺, densidade de reticulação, grupamentos hidrofílicos e os íons presentes na solução. Fatores estes descritos no grau de intumescimento em solução de solo (item 6.1.3).

Tabela 6: Parâmetros cinéticos em solução de solo

H-NC	Q_{eq} (g/g)*	n	K (h ⁻¹)	R ²
0 %	17,18 ± 0,01	0,47 ± 0,01	0,230 ± 0,005	0,99
10 %	14,82 ± 0,51	0,52 ± 0,01	0,230 ± 0,003	0,99
20 %	13,61 ± 0,13	0,49 ± 0,01	0,290 ± 0,010	0,99

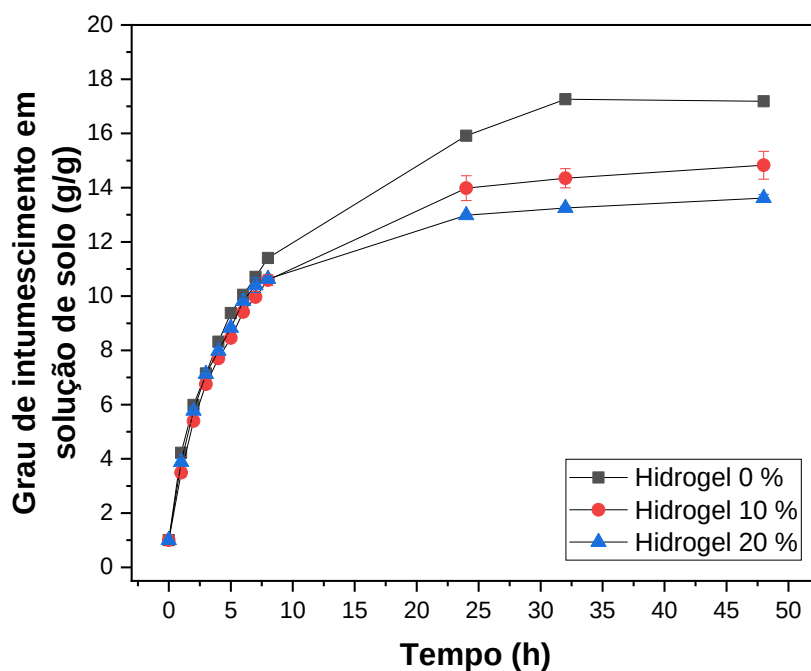
* parâmetro discutido no item abaixo (6.1.3). Os valores foram inseridos para comparação como os parâmetros cinéticos.

Fonte: Próprio autor

6.1.3 Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em solução de solo

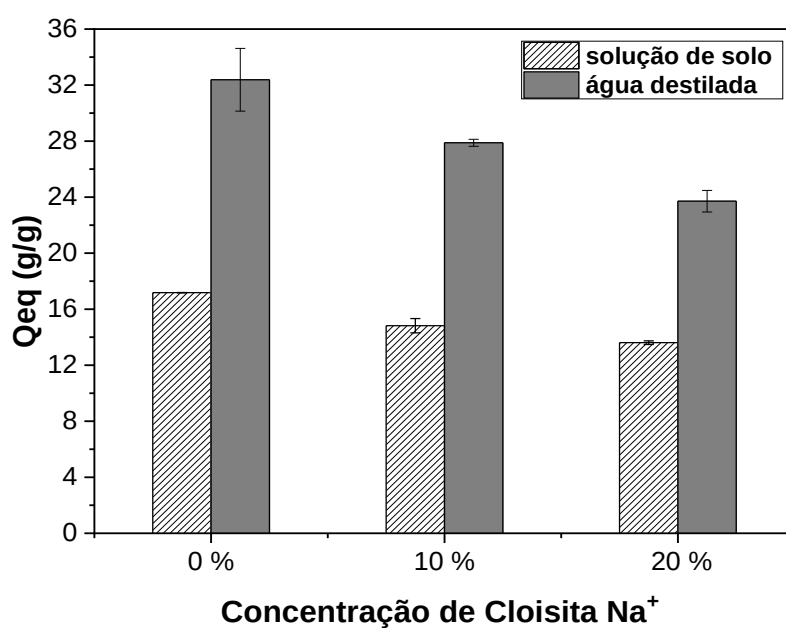
A determinação do grau de intumescimento é uma análise essencial para os hidrogéis, pois com este parâmetro, pode-se obter informações sobre a quantidade de água ou até mesmo soluções nutritivas que estes materiais podem absorver, possibilitando assim, a aplicação destes materiais no ramo agrônomo (YONEZAWA, MOURA, AOUADA, 2017). Para a análise do grau de intumescimento em solução de solo foram analisados H-NC em três concentrações diferentes (0, 10 e 20 %) de nanoargila Clt-Na⁺ imersas em uma solução de solo. A Figura 17 demonstra os resultados do grau de intumescimento em função do tempo em solução de solo. Consta na Figura 18 um comparativo do grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo e água destilada para estas mesmas composições. Nota-se na Figura 17 uma rápida absorção de solução de solo nas primeiras 9 horas para todas as amostras analisadas, onde o grau de intumescimento atingiu seu estado de equilíbrio em aproximadamente 32 horas.

Figura 17: Grau de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em função do tempo em solução de solo.



Fonte: Próprio autor

Figura 18: Grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) dos hidrogéis nanocompósitos em função do tempo em solução de solo e água destilada com diferentes concentrações de nanoargila Clt- Na^+



Fonte: próprio autor

Na Figura 18 observa-se que os valores de grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo para as amostras com 0, 10 e 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ foram de $17,18 \pm 0,01$, $14,82 \pm 0,51$ e $13,61 \pm 0,13$ g/g, respectivamente. Os resultados evidenciam que o grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo tende a diminuir com o aumento da concentração de nanoargila Clt-Na⁺. E para os resultados de água destilada, relatados pelo mesmo autor em trabalhos anteriores (YONEZAWA, 2016), as amostras contendo 0, 10 e 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ também demonstraram um decréscimo de Qeq de $32,38 \pm 2,24$, $27,88 \pm 0,25$ e $23,71 \pm 0,77$ g/g, respectivamente. Portanto, os resultados do grau de intumescimento no equilíbrio em ambos os meios (solução de solo e água deionizada) diminuem com o aumento da concentração de nanoargila na matriz do hidrogel. Nota-se ainda que o grau de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis em solução de solo é menor que em água destilada independente das amostras analisadas.

A diminuição da absorção de água dos hidrogéis analisados em soluções de solo pode ser explicada pelos íons catiônicos presentes no solo como potássio (K), cálcio (Ca), alumínio (Al), magnésio (Mg), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), entre outros, em que possivelmente são lixiviados durante a extração da solução de solo. Segundo Garcia, Moura e Aouada (2019), os cátions presentes na solução promovem maior interação com os grupamentos aniônicos presentes na estrutura do hidrogel reduzindo assim, a expansão das cadeias. De acordo com Namazi et al. (2019), a capacidade de intumescimento dos hidrogéis diminuem significativamente com a carga do cátion, em que as interações dos íons multivalentes com os grupamentos R-O⁻ e R-COO⁻ da matriz do hidrogel possibilitam as interações intermoleculares e intramoleculares levando ao aumento de reticulações da rede polimérica. Entretanto, a presença da nanoargila Clt-Na⁺ também contribui para o aumento da densidade de reticulação, ou seja, atua como reticulador físico e/ou químico diminuindo a elasticidade da cadeia polimérica. Li et al. (2009) descrevem que o aumento do teor de argila no hidrogel aumenta o grau de reticulação inibindo assim, a absorção de água pela matriz.

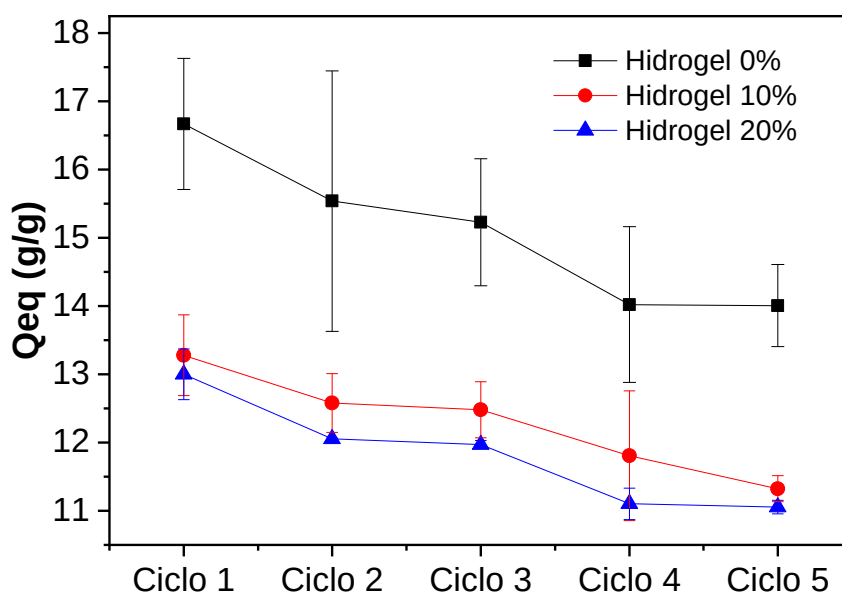
Portanto, mesmo que o grau de intumescimento em solução de solo das amostras analisadas decresça, os resultados ainda são promissores para uma possível aplicação na agricultura. Pois o fato do intumescimento dos hidrogéis

diminuírem estar relacionado com os íons relatados, isto demonstra que estes íons estão presentes na matriz do hidrogel e podem ser disponibilizados para as plantas, evitando que sejam perdidos por lixiviação, contribuindo assim, para a disponibilidade de nutrientes e o crescimento de plantas.

6.1.4 Ciclo de intumescimento e secagem em solução de pH = 6

Para avaliar a capacidade de reutilização dos hidrogéis analisados, estudou-se a capacidade de intumescimento das amostras contendo diferentes concentrações de Clt- Na^+ (0, 10, e 20 %) em ciclos consecutivos de intumescimentos e secagens. Nota-se que independente das amostras analisadas, todas apresentaram um comportamento decrescente durante os ciclos de intumescimento no equilíbrio (FIGURA 19).

Figura 19: Ciclos de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) e secagem dos hidrogéis 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+



Fonte: próprio autor

A capacidade de intumescimento em equilíbrio dos hidrogéis no ciclo 1 e ciclo 5, contendo 0, 10 e 20 % de Clt- Na^+ foram de $16,67 \pm 0,96$ g/g (ciclo 1) e $14,00 \pm 0,6$ g/g (ciclo 5); $13,28 \pm 0,59$ g/g (ciclo 1) e $11,32 \pm 0,19$ g/g (ciclo 5) e $13,00 \pm 0,37$ g/g (ciclo 1) e $11,05 \pm 0,1$ g/g (ciclo 5), respectivamente. Portanto a diminuição da capacidade de intumescimento no equilíbrio entre o ciclo 1 e 5 foi

de 2,67, 1,96 e 1,95 g/g para as amostras com 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na⁺, respectivamente. No entanto, nota-se uma pequena diferença em relação a perda da capacidade de intumescimento no equilíbrio entre as amostras, possibilitando assim a aplicação de todos os hidrogéis analisados como condicionador de solo.

Resultados da diminuição do intumescimento no equilíbrio com o aumento dos ciclos de intumescimento e secagem também foram observados por Nada e Blumenstein (2015). No entanto, pode-se atribuir esta pequena perda da capacidade de intumescimento no equilíbrio dos H-NC em relação aos hidrogéis sem nanoargila devido a presença da nanoargila Clt-Na⁺ acarretando em aumento da densidade de reticulações físicas dentro da matriz polimérica, criando uma estrutura mais reticulada (OLAD et al., 2018).

Segundo Gharekhani et al. (2017), a grande pressão na rede do hidrogel exercida pelas moléculas do solvente absorvida pode levar a ruptura de parte das ligações das matrizes poliméricas, resultando assim, em uma perda de eficiência da capacidade de intumescimento em equilíbrio. Além disso, após o segundo ciclo as cadeias vão se reajustando e reorganizando, tornando-se uma rede tridimensional mais rígida, dificultando a entrada de água com o aumento dos ciclos, fazendo com que sua capacidade de absorção diminua (NETO, 2010). Resultados semelhantes observados neste trabalho também corroboram com os descritos por Lima (2008), em que ciclos repetidos de secagem e intumescimento afetam a capacidade de absorção de água. Tal autor ainda relata que a partir do 4º ciclo ocorre uma estabilização em relação a esta absorção.

6.2 Análise do comportamento dos hidrogéis nanocompósitos incorporados ao solo

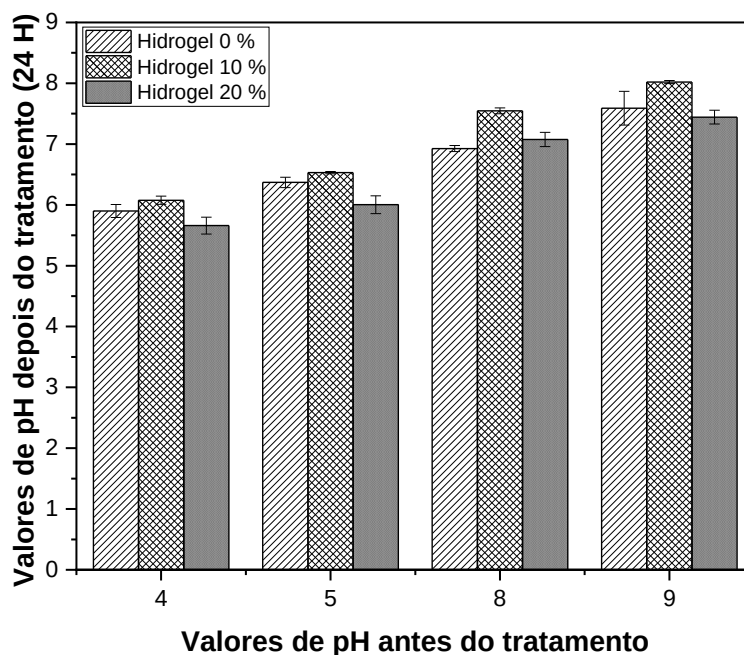
A proposta dos resultados e discussão deste estudo é avaliar e entender o comportamento das propriedades do solo de textura arenosa quando adicionados os H-NC, comportamentos estes relacionados com a alteração do pH do meio, retenção de umidade, resistência de vários ciclos de secagem e intumescimento de retenção de água e por fim, analisar os efeitos das características de porosidade e densidade do solo, todos com o propósito de melhorar as propriedades do solo para um determinado cultivo.

6.2.1 Efeito dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt-Na⁺ nos valores de pH do solo

O pH do solo é um importante parâmetro a ser analisado antes do plantio direto ou no transplântio de qualquer cultivo agrícola. Relatos na literatura descrevem que a acidez do solo limita a produção agrícola pois, em pH muito baixo pode ocorrer a decomposição de minerais de argila e aumento da concentração de alumínio trocáveis, tornando assim o meio tóxico para o cultivo. A acidez do solo também acarretará em uma baixa saturação por bases. Tais fatores influenciam diretamente no crescimento de raízes, na mobilidade de nutrientes e na estabilidade de atividades microbianas (CAIRES et al., 2002).

Atualmente a calagem é a prática mais eficiente para elevar o pH do solo. No entanto, pode-se observar após a aplicação dos H-NC (0, 10, e 20 %) em solução de solo com valores de pH específicos (FIGURA 20) que após 24 horas de análise, os valores dos pH dos meios (pH 4 e 5) são ajustados para aproximadamente 5,9 e 6,3 (hidrogel 0 %), 6,0 e 6,5 (hidrogel 10 %) e 5,6 e 6,0 (hidrogel 20 %), respectivamente. Já a solução de solo com pH 8 e 9, o pH do meio após 24 horas de tratamento foi ajustado para aproximadamente 6,9 e 7,5 (hidrogel 0 %), 7,0 e 7,5 (hidrogel 10 %) e 7,0 e 7,4 (hidrogel 20 %), respectivamente. Desta maneira, nota-se que a presença do hidrogel no meio de cultivo pode ajustar o valor do pH próximo da faixa relatado na literatura, ou seja, para o que seria um pH aceitável para o cultivo e desenvolvimento de plantas (HUSSON, 2013).

Figura 20: Valores de pH da solução de solo com aplicação de hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+



Fonte: Próprio autor

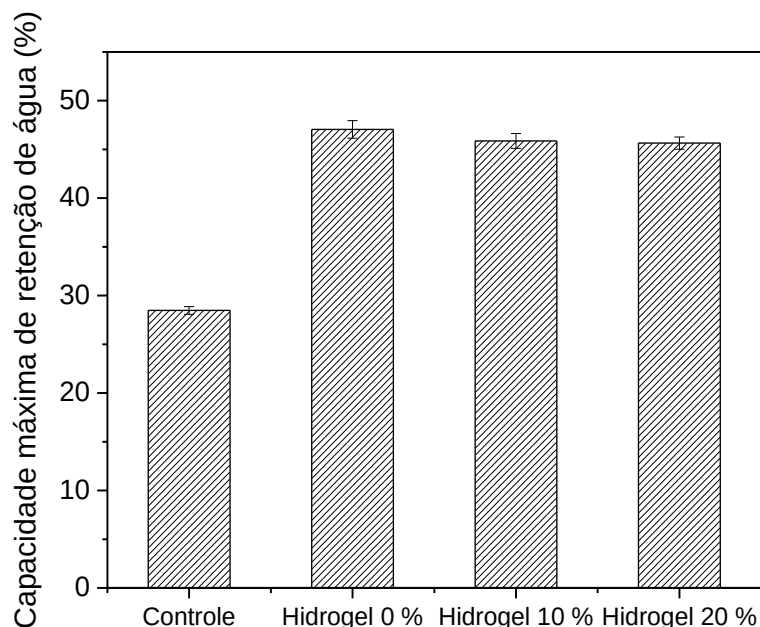
Portanto os resultados indicam que os H-NC incorporados ao solo podem atuar como um material de tamponamento, ou seja, podem controlar a acidez ou a alcalinidade do meio. Isto ocorre devido a presença dos grupos COOH e COO^- na matriz dos H-NC provenientes do CMC. Em que os COO^- , em condições ácidas podem reagir com H^+ do meio e os grupamentos COOH em condições básicas reagem com OH^- da solução de solo (WANG et al., 2014). Segundo Mazloom et al. (2020), a aplicação de hidrogel a base de lignina no solo aumentou a disponibilidade de água e reduziu o estresse hídrico na folha de milho. Além disso, os autores relatam que o hidrogel de lignina tamponou o pH do solo. Nada e Blumenstein (2015) relatam que a incorporação do hidrogel no solo reduziu o pH do meio quando comparado com o controle. Portanto, os hidrogéis do presente trabalho poderão contribuir para minimizar os custos e o uso de produtos para realização da calagem do solo, além de disponibilizar água e nutrientes para o desenvolvimento de plantas.

6.2.2 Capacidade de retenção de água a temperatura ambiente

A capacidade de retenção de água em solo por um longo período de tempo pode ajudar a aumentar as chances de sobrevivência e rendimento de diversas culturas. A Figura 21 mostra a capacidade máxima de retenção de água em solo em relação a incorporação de 1,0 % dos H-NC contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺. Nota-se um acréscimo na capacidade máxima de retenção de água em solo de $28,4 \pm 0,4$ %; $47,0 \pm 0,9$ %; $45,8 \pm 0,7$ % e $45,6 \pm 0,6$ % para as amostras controle (solo sem hidrogel), hidrogel 0 %, hidrogel 10 % e hidrogel 20 %, respectivamente. Portanto, a adição dos H-NC melhorou a capacidade máxima de retenção de água em solo quando comparado com o controle.

Montamedi et al. (2020) também relataram um acréscimo na capacidade de retenção de água em solo quando incorporado 1,0 % de hidrogéis sintetizados com nanopartículas. Rop et al. (2019) analisaram a incorporação de diferentes concentrações de hidrogel a base de fibra de celulose isolada de aguapé e poli(acrilato de amônio-co-ácido acrílico) em solo argiloso com relação a capacidade de retenção de água. Os autores descrevem que a capacidade de retenção de água em solo com 1,5 % de hidrogel e do controle sem hidrogel foram de aproximadamente 68 % e 35 %, respectivamente.

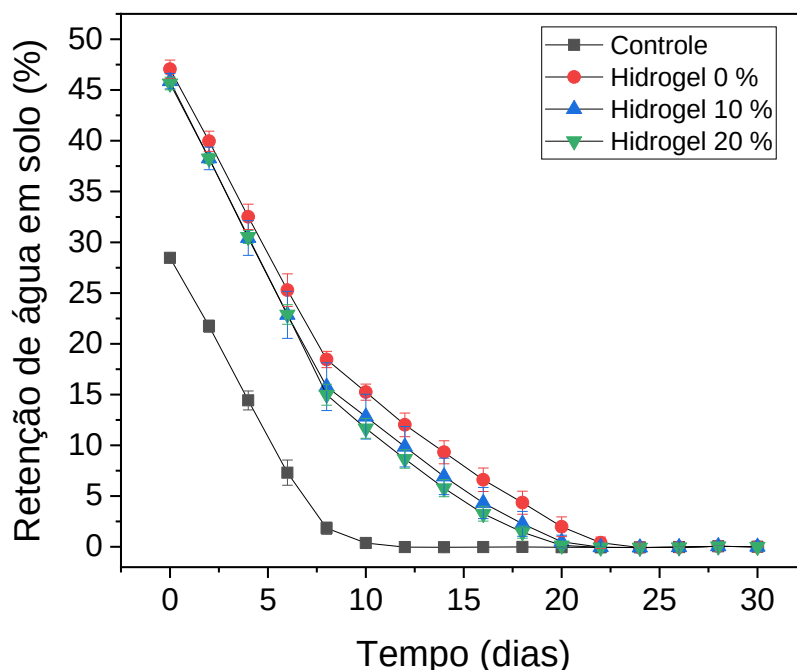
Figura 21: Efeito da adição dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ com relação a capacidade máxima de retenção de água em solo a temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor

A relação da retenção de água em solo na presença dos H-NC analisados durante 30 dias em temperatura ambiente é demonstrada na Figura 22. Observa-se que no 6º dia de análise, os valores obtidos para as amostras investigadas como o controle, hidrogel 0 %, hidrogel 10 % e hidrogel 20 % foram em torno de $7,3 \pm 1,2$ %; $25,3 \pm 1,6$ %; $22,8 \pm 2,3$ % e $22,8 \pm 0,9$ %, respectivamente. Entretanto, a partir do 12º dia, as amostras sem H-NC (controle) entram em equilíbrio, demonstrando assim a evaporação completa de toda água contida neste tratamento. Por outro lado, no 12º dia de análise as amostras contendo H-NC (0 %, 10 % e 20 %) ainda apresentam uma retenção de água de $12,0 \pm 1,1$ %, $9,8 \pm 1,9$ %, $8,6 \pm 0,9$ %. Verifica-se também que a retenção de água em solo para os H-NC que contém 0, 10 e 20 % de Clt- Na^+ entram em equilíbrio a partir do 22º dia de análise.

Figura 22: Efeito da adição dos hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de Clt- Na^+ com relação a taxa de retenção de água em solo.



Fonte: Próprio autor

Resultados semelhantes com relação a retenção de água também foram observados pelos autores Wei et al. (2019), onde relatam que a incorporação de 1,0 g de hidrogel no solo proporciona uma retenção de água no 4º e 6º dia de aproximadamente 46,6 % e 21,6 %, enquanto que no solo tratado sem hidrogel (controle) foi de 32,1 % e 6,7 %, respectivamente. Portanto, os resultados observados neste trabalho estão relacionados com as características dos hidrogéis em absorver grandes quantidades de água e liberá-la controladamente com o tempo (YONEZAWA, 2015). Demonstrando ser um excelente material para a capacidade máxima de retenção de água e retenção de água em solo por um longo período de tempo, o que poderia ser empregado em regiões propícias a seca favorecendo o desenvolvimento da planta.

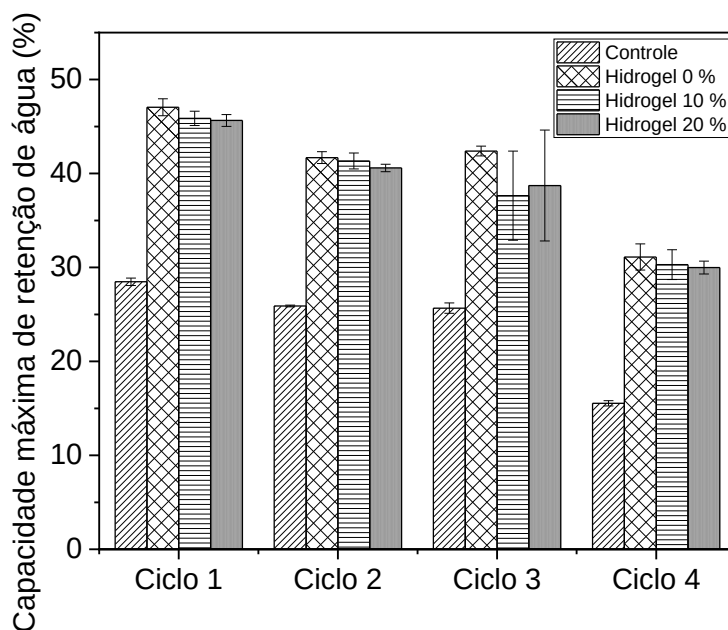
6.2.3 Ciclos de capacidade de retenção de água a temperatura ambiente no solo

As características dos hidrogéis em absorver grandes volumes de água ou soluções aquosas tem despertado atenção de pesquisadores mediante a sua aplicação na agricultura para melhorar a retenção de água em solo e no fornecimento de água para as plantas. Um importante parâmetro a ser analisado

com relação as propriedades dos hidrogéis incorporados ao solo é a capacidade deste material em reter água quando submetido a ciclos repetidos de intumescimento e secagem em um meio de cultivo.

A Figura 23 apresenta vários ciclos de intumescimento e secagem com relação a capacidade máxima de retenção de água para as amostras de solo contendo H-NC com diferentes concentrações de Clt- Na^+ (0, 10 e 20 %) e o solo controle tratado sem hidrogel. Observa-se que a capacidade máxima de retenção de água tende a diminuir, independente das amostras analisadas em relação ao aumento da repetição dos ciclos. No entanto, os valores da capacidade máxima de retenção de água no ciclo 1 para as amostras controle, 0, 10 e 20 foram de $28,4 \pm 0,4$ %; $47,0 \pm 0,9$ %; $45,8 \pm 0,7$ % e $45,6 \pm 0,6$ %, respectivamente. E para o 4º ciclo, a capacidade máxima de retenção de água foi $15,5 \pm 0,2$ %; $31,1 \pm 1,4$ %; $30,3 \pm 1,5$ % e $29,9 \pm 0,6$ % para as amostras controle, 0 %, 10 % e 20 %, respectivamente.

Figura 23: Ciclos da capacidade máxima de retenção de água em relação a hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de Clt- Na^+



Fonte: Próprio autor

Portanto, verifica-se que a perda de eficiência da capacidade máxima de retenção de água do ciclo 1 para o ciclo 4, das amostras de solo controle, 0 %,

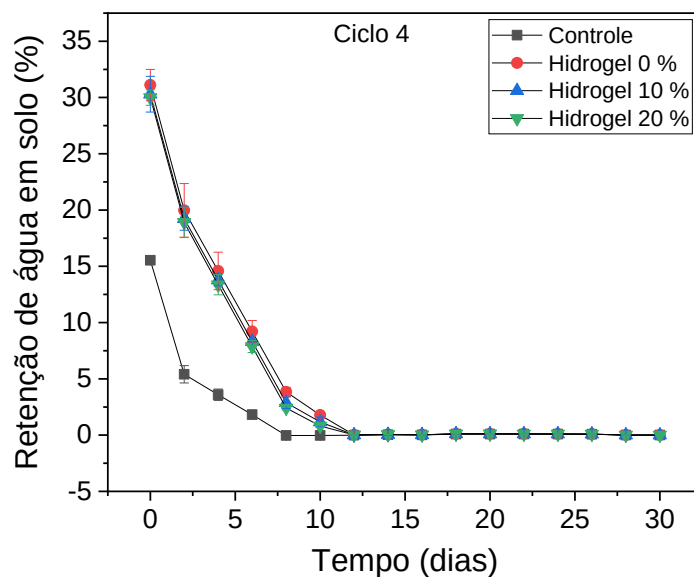
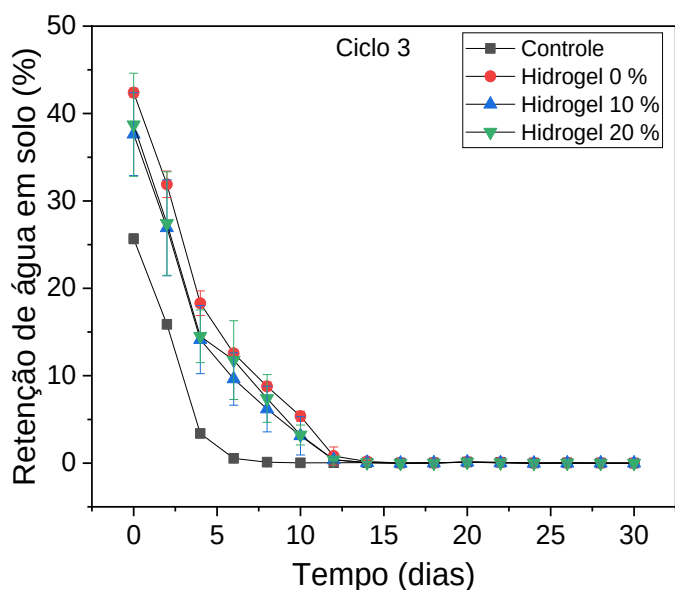
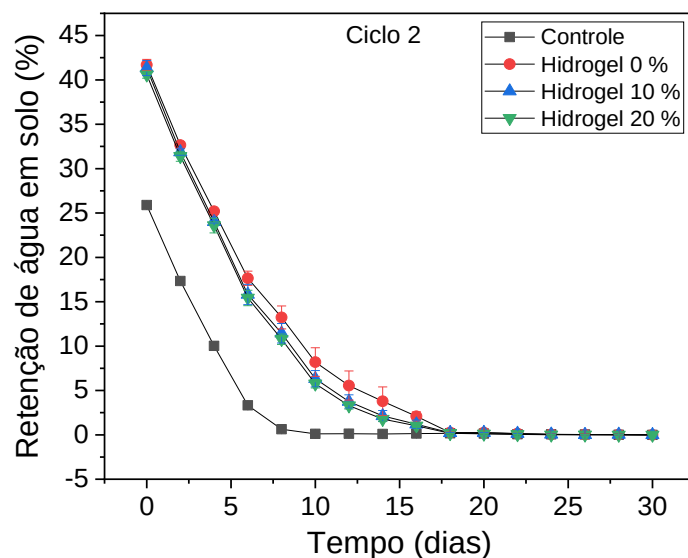
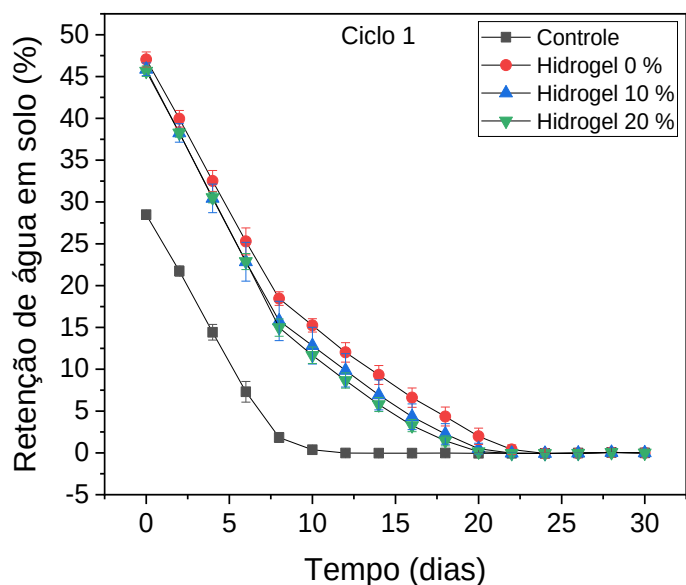
10 % e 20 % de Clt-Na⁺ foi de 12,9 %, 15,9 %, 15,5 % e 15,7 %, respectivamente. Segundo Albuquerque (2019), esta perda de eficiência pode estar relacionada com o aumento da compactação do solo com os diferentes ciclos, inviabilizando a expansão livre do hidrogel. Os autores ainda relatam que o tipo de partícula, textura do solo, salinidade, temperatura e presença de cátions mono, di e trivalentes também contribuem para a os efeitos da diminuição dessa capacidade. Outro fator que também pode ter contribuído para esta diminuição foi relatado por Liao et al. (2016), e observado no item 6.1.4 (ciclo de intumescimento e secagem em pH 6). Em que, após repetidos ciclos de absorção e liberação de água, as cadeias poliméricas dos hidrogéis possivelmente sofreram danos estruturais e sua capacidade de absorção pode estar sendo prejudicada com o tempo, fazendo com que a capacidade máxima de retenção de água diminua gradualmente.

Liao et al. (2016) também descreve que após repetidas absorções e liberações de água, o polímero superabsorvente sofre alguns danos estruturais e sua capacidade de absorção de água diminui com o tempo. E de acordo com Freitas (2016), a presença de nitrogênio e ferro no solo contribui para a degradação do hidrogel a base de poliacrilamida, adquirindo um comportamento de um líquido viscoso e aderente, comprometendo assim, a estrutura da rede polimérica e interferindo diretamente na perda da capacidade de retenção de água.

Entretanto, mesmo que a eficiência da capacidade máxima de retenção de água tenha diminuído no ciclo 4, os solos contendo H-NC ainda demonstram uma excelente capacidade máxima de retenção de água de aproximadamente 15,6 %, 14,8 % e 14,4 % superior ao controle para as amostras contendo 0 %, 10 % e 20 %, respectivamente. Com base nestes dados, nota-se ainda que as amostras contendo H-NC apresentam um decréscimo na capacidade máxima de retenção de água comparadas com as amostras contendo hidrogéis a base de AAm e CMC. Esta pequena redução pode estar relacionada com o aumento de cargas na matriz dos H-NC podendo interagir com os agregados do solo e a presença de cátions multivalentes no solo também favorecem a diminuição da capacidade de absorção e retenção de água dos H-NC. (BUCHMANN; BENTS; SCHAUMANN, 2015)

Os ciclos de retenção de água em solo tratados com H-NC contendo diferentes concentrações de $\text{Cl}^- \text{Na}^+$ são demonstrados na Figura 24. Pode-se observar que com o aumento dos ciclos de umidade e secagem a porcentagem de retenção de água em solo diminui com o tempo.

Figura 24: Porcentagem de retenção de água no solo em temperatura ambiente tratados com hidrogéis nanocompósitos em relação a vários ciclos de umidade e secagem.



Fonte: Próprio autor

Os resultados do ciclo 1 evidenciam que a amostra de solo controle (solo sem hidrogel) perde praticamente toda a água que estava retida por evaporação em temperatura ambiente com aproximadamente 12º dias de análise. Por outro lado, neste mesmo período, as amostras de solo tratadas com H-NC (0, 10 e 20 %) apresentam valores de retenção de água de $12,0 \pm 1,1$ %, $9,8 \pm 1,9$ % e $8,6 \pm 0,9$ %, respectivamente. Nota-se ainda que com 24º dias de análise, as amostras de solos tratadas com H-NC não contêm mais água para ser perdidas por evaporação.

No ciclo 2 verifica-se que toda a água contida nas amostras é evaporada no 10º e no 18º dia para o solo controle e solos tratados com hidrogéis, respectivamente. Para os ciclos 3 e 4, a evaporação de água é cessada com 8º e 12º dias para o solo controle e os solos contendo hidrogéis, respectivamente. Portanto, a incorporação do hidrogel no solo disponibiliza água no meio por um período de tempo maior. Segundo Abedi-Koupai, Sohrab, Swarbriak (2008), a incorporação de hidrogel em solo argiloso e arenoso aumentou a água disponível no meio em aproximadamente 2,4 e 4,8 vezes em relação ao controle.

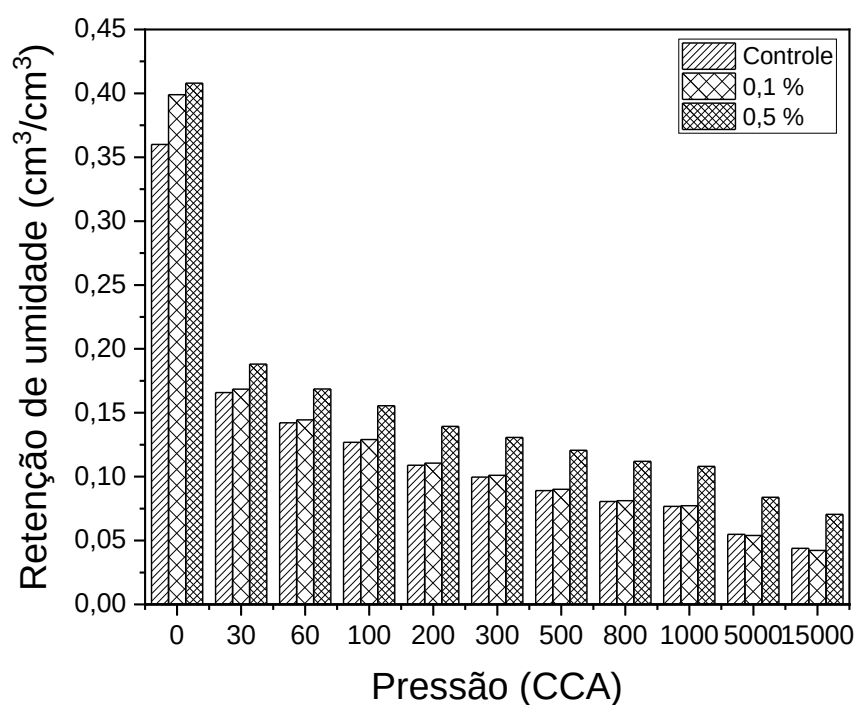
Narjary et al. (2012) estudaram a incorporação de hidrogel superabsorvente a base de acrilamida e celulose em diferentes solos com relação a disponibilidade de água. Os autores descrevem que o teor de água em solo arenoso com a adição de 0,7 % do polímero medidos no 4º, 7º, 14º e 22º dias de análises corresponderam a 12 %, 15 %, 6 % e 6 % maiores que o controle, respectivamente. E para o solo aluvial argiloso tratados com 0,7 % de hidrogel analisados no 4º dia, evidenciaram um rendimento de retenção de água de aproximadamente 15 % maior que o controle.

Desta forma, os hidrogéis incorporados no solo confirmam os resultados promissores de retenção de água no meio quando comparados com o solo controle. Indicando assim, que a presença do hidrogel no solo em um determinado cultivo poderá diminuir os ciclos de irrigações de uma determinada cultura.

6.2.4 Efeitos de diferentes concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão de Richard

As propriedades hidrofílicas do solo são de extrema importância para a sobrevivência de determinadas culturas, pois desempenham um papel fundamental sobre a disponibilidade de água e condições de estresse hídrico. A capacidade de retenção de umidade em diferentes pressões variando as concentrações de hidrogel estão demonstrados na Figura 25.

Figura 25: Retenção de umidade variando as concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC.



Fonte: próprio autor

Como pode ser observado na Figura 25, a retenção de umidade na pressão 0 CCA para as amostras de solo controle foi de 0,36 cm³/cm³, e as amostras de solo tratados com 0,1 e 0,5 % de hidrogéis apresentaram um aumento no rendimento de retenção de umidade, atingindo valores iguais a 0,40 e 0,41 cm³/cm³, respectivamente.

Segundo Khushbu et al. (2019), a capacidade de retenção de umidade até uma pressão de 0,33 bar corresponde a capacidade de retenção de água em campo, e pressões entre 1,5 e 15 bar correspondem ao ponto de murcha

permanente da planta, em que a capacidade de absorção de água pela planta está totalmente comprometida. Nota-se na Figura 25 que na pressão de 300 CCA (correspondente a uma pressão de 0,33 bar), as amostras de solo controle e 0,1 % de hidrogel possuem resultados semelhantes de retenção de umidade ($0,100$ e $0,101 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$). Portanto, baixas concentrações de hidrogéis (0,1 %) não influenciam nos resultados de retenção de umidade sob altas pressões. Entretanto, o solo tratado com 0,5 % de hidrogel apresentou resultado de retenção de umidade de aproximadamente 30 % maior quando comparado ao controle. Evidenciando assim, um maior volume de água disponível no solo, facilitando a disponibilidade de água para a planta.

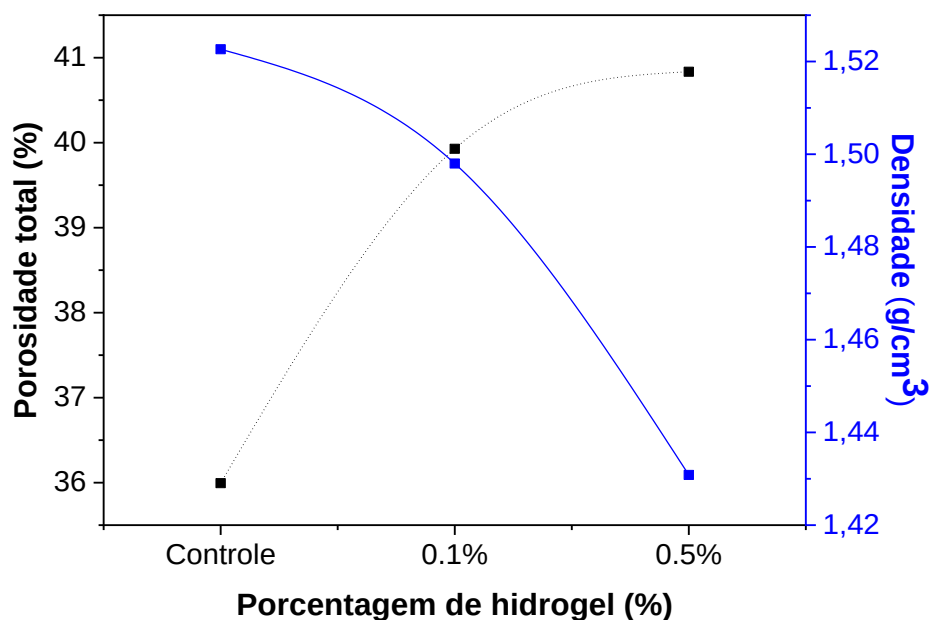
Em altas pressões, 1000, 5000 e 15000 CCA (correspondente a uma pressão de aproximadamente 1,0, 1,5 e 15 bar), também foi observada uma tendência semelhante de retenção de umidade, indicando claramente que o solo tratado com 0,5 % de hidrogel retem mais umidade. Nota-se que na pressão de 15000 CCA, a retenção de umidade para o solo tratado com 0,5 % de hidrogel foi de 60,3 % e 66,8 % maior que os demais tratamentos (controle e 0,1 %, respectivamente). Deste modo os resultados observados na Figura 25, estão relacionados com a capacidade do hidrogel em absorver água, assim como sua capacidade de expansão, proporcionando um aumento no volume do solo, influenciando positivamente na porosidade do solo e na retenção de umidade.

Segundo Bai et al. (2010), a adição de diferentes concentrações de polímero superabsorvente no solo evidenciou resultados significativos de retenção de umidade para todos os tipos de solos testados. Da mesma forma, de acordo com Nada e Blumenstein (2015), o tratamento do solo com diferentes concentrações de hidrogel aumenta significativamente a capacidade de retenção de umidade, capacidade de retenção de umidade em campo e o ponto de murcha do solo mesmo sob diferentes tensões. De acordo com os autores Hussien et al. (2012); Vilela (2017); Albuquerque (2019); Khushbu, et al. (2019) quanto maior a concentração de hidrogel incorporado ao solo, maior será capacidade de retenção de água no solo.

Na Figura 26 pode-se observar o efeito das diferentes concentrações de hidrogel em relação a porosidade e densidade do solo. É importante destacar que a densidade do solo é a relação entre a massa dos sólidos do solo e o volume de solo que essa massa ocupa, incluindo o espaço pelo ar e pela água.

Já a porosidade total do solo é o volume de poros totais do solo ocupados pelo ar ou água (NAVRASKI, 2013).

Figura 26: Porosidade total (%) x densidade variando as concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC.



Fonte: Próprio autor

Nota-se que a densidade do solo controle é 1,52 g/cm³, e para as amostras tratadas com 0,1 e 0,5 %, estes valores decaem para 1,49 e 1,43 g/cm³, respectivamente. Portanto, a densidade do solo diminuiu levemente com o aumento da concentração de hidrogel. Esses resultados provavelmente estão relacionados com o inchamento das partículas do hidrogel no solo durante a absorção de água, o que faz com que ocorra um deslocamento e a reorganização das partículas do solo ao redor das partículas do hidrogel intumescidas. Assim, o volume do solo aumenta em relação a massa do mesmo (LIU; WANG, WANG, 2007; BAI et al., 2010; HUSSEIN et al., 2012; NADA, BLLUMENSTEIN, 2015;).

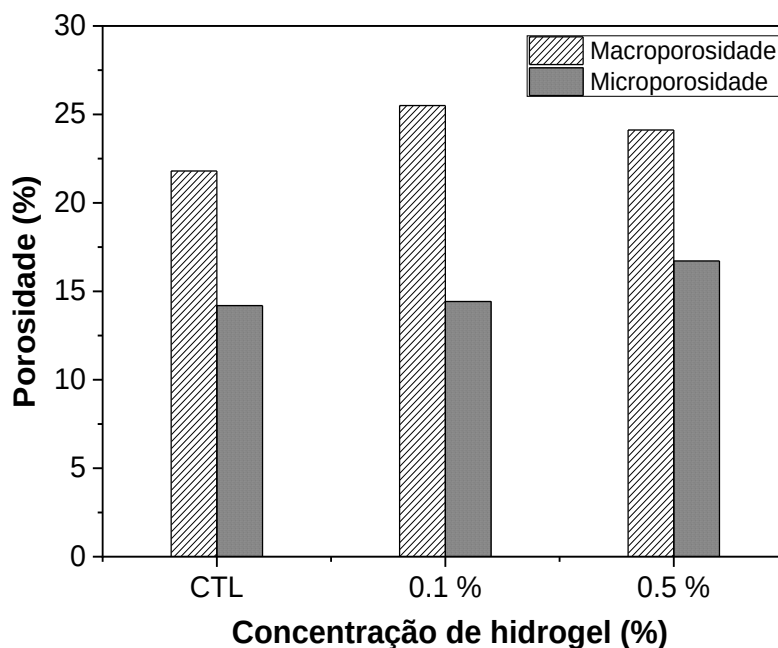
A Figura 26 também apresenta os resultados da porosidade total, em que ao contrário da densidade, aumenta com o aumento da concentração de hidrogel no solo. Pode-se observar que os valores de porosidade total das amostras controle, 0,1 e 0,5 % de hidrogel correspondem a 35,9, 39,9 e 40,8 %, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados pelos autores Choudhary et al. (1998) e Hussein et al. (2012), onde estes podem estar

relacionados com o aumento dos espaços entre os poros do solo ocasionados pela reorientação das partículas do solo em torno das partículas do hidrogel. De maneira semelhante, Khushbu et al. (2019) atribuem a melhoria na porosidade aos espaços vazios deixados no solo através da presença das partículas do hidrogel.

Navroski (2015) descreve que a porosidade total do substrato de cultivo aumenta com a adição do hidrogel e que este aumento ocorre devido a expansão das partículas do polímero. O autor ainda relata, que a porosidade é um importante parâmetro para o desenvolvimento da planta, pois o desenvolvimento radicular exige elevado fornecimento de oxigênio e rápida remoção de gás carbônico. Segundo Liao et al. (2016), a curva de retenção de umidade no solo e o tamanho dos poros estão diretamente relacionados, portanto quando o hidrogel é incorporado ao solo, as propriedades de retenção de água do meio estão relacionadas com a porosidade e a absorção de água do polímero. Neste contexto, os resultados apresentados neste trabalho corroboram com os relatos por Liao et al. (2016), em que o aumento da concentração de hidrogel no solo eleva a porosidade e consequentemente a retenção de umidade no solo.

Uma vez que as partículas do solo têm forma, arranjo e estruturas diferentes, as mesmas apresentam macroporosidade e microporosidade variáveis. Os macroporos se formam entre os agregados sendo importante por favorecerem a redistribuição de água, permitindo a drenagem, e por influências na aeração do solo, permitindo trocas gasosas com o meio. Já os microporos são responsáveis por reterem águas disponíveis para as plantas como uma esponja, fornecendo um tipo de “abrigo”/reserva de umidade para as mesmas (FERNANDES, 2016). A Figura 27 apresenta os resultados da porcentagem de macroporosidade e microporosidade em relação as diferentes concentrações de hidrogel utilizadas.

Figura 27: Porcentagem de macroporosidade e microporosidade variando as concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC.



Fonte: próprio autor

Pode-se observar que a presença do hidrogel adicionado ao solo proporciona uma leve tendência em elevar a macroporosidade e microporosidade do solo. Os valores de macroporosidade foram iguais a 21,8, 25,5 e 24,1 % para o controle (CTL), 0,1 e 0,5 % de hidrogel no solo, respectivamente. Segundo Wallace (2018), o aumento significativo de macroporosidade pode ser uma problemática para solos rasos, pois os macroporos estão relacionados com a redistribuição de água e drenagem, o que possivelmente acarretará em um aumento na perda de água por drenagem (lixiviação). Por outro lado, o aumento da macroporosidade promove a aeração do solo e proporciona também o melhoramento do desenvolvimento radicular, permitindo com que as raízes alcancem com maior facilidade os nutrientes pouco móveis no solo (MONTEIRO, 2014).

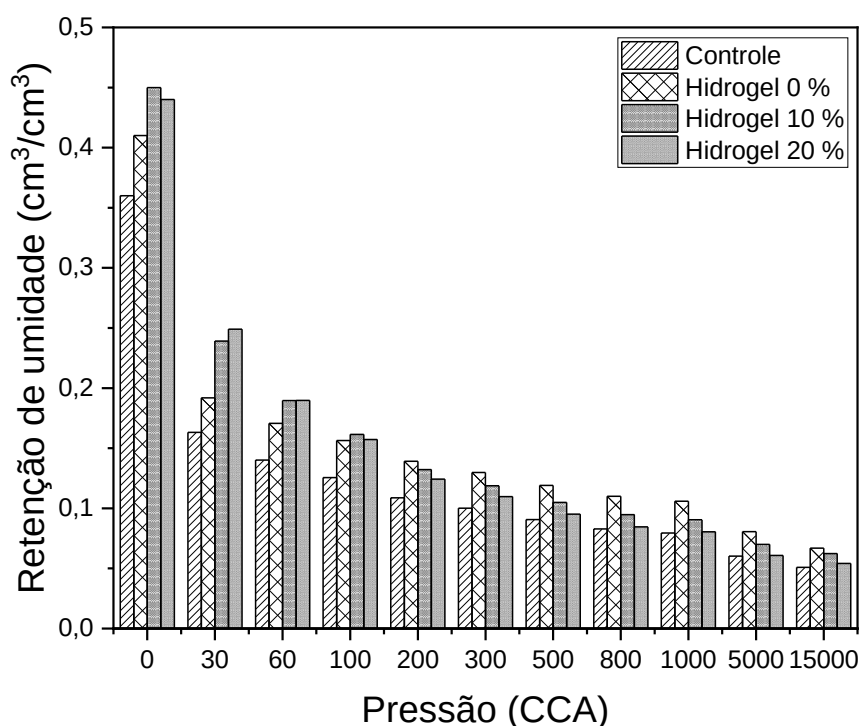
A microporosidade, responsável por reter água como se fosse uma esponja, pode ser correlacionado com os resultados da retenção de umidade e também com os resultados descritos nos itens 6.2.2 e 6.2.3. Embora, mesmo que sem demonstrar resultados tão expressivos, contribui para o fornecimento de água para as plantas. De acordo com Fernandes (2016), o aumento das dosagens de hidrogel proporcionaram uma tendência em aumentar a porosidade

total e microporosidade do solo. Segundo Rajakumar e Sankar (2016), os solos tratados com 2,0 e 4,0 g de hidrogel reduzem a densidade e aumentam a porosidade total e a microporosidade, mantendo a umidade disponível para a planta.

6.2.5 Efeitos dos hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ na retenção de umidade, porosidade e densidade do solo utilizando placa de pressão Richard

A capacidade de retenção de umidade, porosidade e densidade do solo foram determinados utilizando 0,5 % de H-NC contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ incorporados ao solo. A concentração fixa de 0,5 % do material incorporado ao solo foi determinada de acordo com os resultados do item 6.2.4. A Figura 28 indica a capacidade de retenção de umidade sob diferentes pressões em amostras tratadas com H-NC contendo 0, 10 e 20 % de Clt-Na⁺.

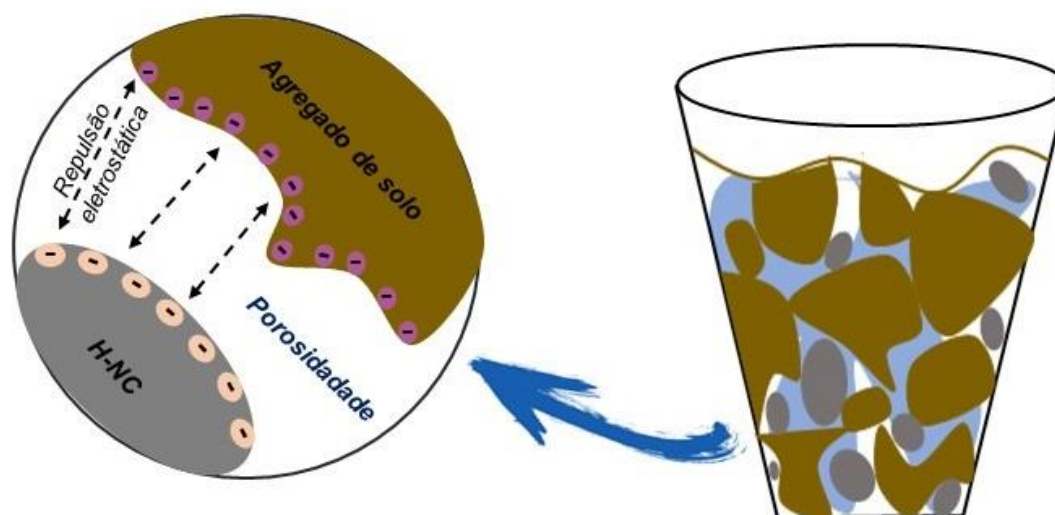
Figura 28: Retenção de umidade de solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺.



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar na Figura 28 que a incorporação do H-NC melhorou as características de retenção de umidade das amostras analisadas, principalmente em amostras submetidas a baixa pressões (< 300 CCA ou $< 0,33$ bar) evidenciando uma melhora na capacidade de retenção de umidade em campo. A retenção de umidade máxima a pressão de 0 CCA para as amostras controle, 0, 10 e 20 % correspondem a 0,36, 0,41, 0,45 e 0,44 cm^3/cm^3 , respectivamente. Este resultado já era esperado, pois os dados obtidos no item 6.2.2 da capacidade de retenção máxima de água a temperatura ambiente demonstraram comportamentos parecidos, em que nas amostras tratadas com hidrogéis a retenção de água aumenta quando comparado com o controle. No entanto, pode-se notar um pequeno acréscimo para os tratamentos contendo H-NC (10 e 20 %) quando comparado com o controle e o hidrogel 0 %. Tal comportamento pode estar relacionado com a densidade de cargas na matriz dos H-NC devido a presença da nanoargila cloisita Na^+ acarretando em uma repulsão eletrostática com os agregados do solo (FIGURA 29), contribuindo também para o aumento da porosidade observado na Figura 30.

Figura 29: Representação da repulsão eletrostática entre o H-NC e agregado do solo.



Fonte: Próprio autor

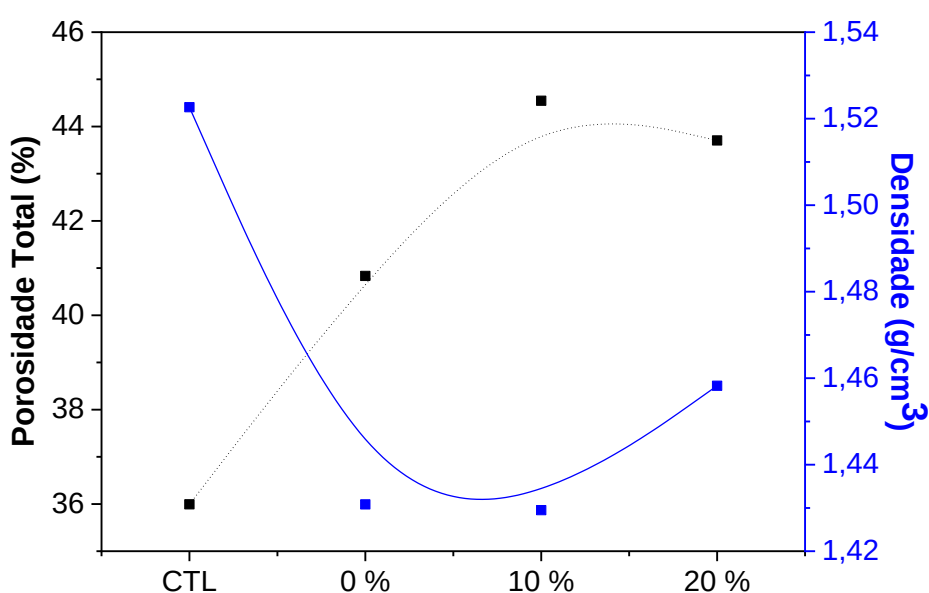
Para a pressão de 300 CCA (0,33 bar), considerada como a capacidade de retenção umidade em campo, os valores de retenção foram 0,10, 0,13, 0,12

e $0,11 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ para o controle, 0, 10 e 20 %, respectivamente. Nota-se, ainda que a redução de retenção de água foi mais significativa para pressões maiores. Segundo Thombare et al. (2018), esta redução na retenção de água em altas tensões é atribuída a pressão exercida pelas partículas do solo ao redor do hidrogel, que restringe o volume de água absorvida pelo polímero.

A capacidade de retenção de umidade das amostras tratadas com H-NC contendo 10 % e 20 % diminui ($0,132$ e $0,124 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) quando comparada com as amostras tratadas com hidrogel sem nanoargila ($0,139 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) para pressões acima de 200 CCA. Com base nestes dados, a água retida nos poros dos tratamentos contendo H-NC são eliminadas com o aumento da pressão. Neste instante, a água retida na matriz do hidrogel contribui para os resultados de capacidade de retenção de umidade quando pressões acima de 200 CCA são efetuadas. Deste modo, a capacidade de retenção de umidade no solo depende do tipo de polímero a ser aplicado (BAI et al., 2010).

A partir da Figura 30, pode-se observar os resultados da porosidade total e da densidade em relação as amostras tratadas com H-NC contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt- Na^+ .

Figura 30: Porcentagem total x densidade de solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt- Na^+ .



Fonte: Próprio autor

Os resultados mostram que a densidade dos solos tratados com H-NC diminui quando comparadas ao controle. Além disto, é possível observar também que a densidade demonstra uma leve tendência em aumentar para as amostras tratadas com H-NC contendo 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ quando comparada com as demais amostras tratadas com hidrogéis. Isto pode estar relacionado ao comportamento deste hidrogel que consiste em ter sua expansão diminuída quando altas concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ são incorporadas em sua matriz polimérica. Pois a densidade como relatada no item 6.2.4 é diretamente influenciada pelo comportamento de inchamento das partículas do hidrogel no solo quando absorvem água.

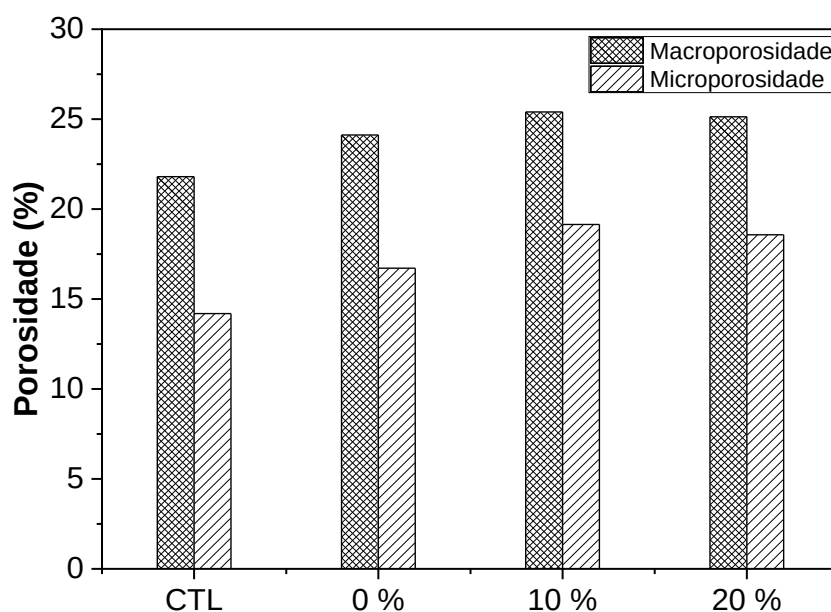
Entretanto, nota-se na mesma Figura, que a porosidade aumenta (35,9, 40,8, 44,5 e 43,7 %) com a incorporação dos H-NC (0, 10 e 20 %) em comparação com o controle. Evidenciando também que a presença da nanoargila na matriz do hidrogel promove os resultados de porosidade em virtude da densidade de cargas que possui. Hussien et al. (2013) descrevem que a presença do hidrogel no solo aumentam os espaços porosos entre partículas das mesmas, sendo reorientadas de acordo com a quantidade de cargas na matriz e a natureza hidrofílica do hidrogel, ou seja, conforme a expansão e contração da matriz polimérica.

Os resultados apresentados na Figura 31 indicam que tanto a macroporosidade e a microporosidade do solo aumentam com o incremento do teor de Clt-Na⁺.

Esses resultados estão relacionados com os obtidos no item 6.2.2 referentes a capacidade máxima de retenção de água e retenção de água em solo. Uma vez que a microporosidade do solo está relacionada com o armazenamento de água e a macroporosidade com a aeração e lixiviação de água (FERNANDES, 2005). Portanto é possível que as partículas de hidrogéis encontra-se dispersas entre os macros e microporos do solo, aumentando assim a retenção de água e o tempo de disponibilidade de água para as plantas. Segundo Narjary e Aggarwal (2014), a aplicação do hidrogel no solo proporcionou efeitos nas propriedades físicas do mesmo, elevando o aumento de poros e a alteração na distribuição do tamanho dos poros no solo, em que

mais poros (microporos) de armazenamento se originaram com a presença do hidrogel.

Figura 31: Porcentagem de macroporosidade e microporosidade em solo contendo hidrogéis nanocompósito com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺.



Fonte: Próprio autor

6.3 Aplicação de hidrogéis no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

Os resultados e discussão a seguir serão divididos em 3 aplicações de hidrogéis nos períodos de 2017-2018, 2018-2019 e 2019-2020. A primeira aplicação tem como propósito determinar a melhor concentração de hidrogel para o transplântio de mudas de cafeeiro. Na segunda aplicação, o objetivo é avaliar os diferentes tipos de hidrogéis contendo nanoargila Clt-Na⁺ no transplântio de mudas. E por fim, após determinar a concentração e o hidrogel mais adequado para o transplântio de mudas, a terceira aplicação tem como finalidade avaliar o comportamento do H-NC contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro.

6.3.1 Primeiro experimento: efeito das diferentes concentrações de hidrogel sintetizado com AAm e CMC no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

A aplicação de diferentes concentrações de hidrogéis (1,0, 2,0 e 3,0 g) visa determinar a melhor concentração no desenvolvimento e qualidade das mudas de cafeeiro. Após o período experimental de 60 dias do transplântio de mudas foram feitas avaliações das variáveis vegetativas, Tabela 7.

Tabela 7: Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogel contendo diferentes concentrações adicionada ao solo.

	<i>Variáveis Vegetativas</i>										
	<i>MFA (g)</i>	<i>MFR (g)</i>	<i>MFT (g)</i>	<i>MSA (g)</i>	<i>MSR (g)</i>	<i>MST (g)</i>	<i>TR (cm)</i>	<i>APA (cm)</i>	<i>DC (mm)</i>	<i>AT (cm)</i>	<i>IQD</i>
Controle	47,62 ^a	22,15 ^{b,c}	69,77 ^b	14,25 ^a	4,30 ^a	18,01 ^b	26,00 ^a	31,32 ^a	6,67 ^a	56,75 ^c	2,24 ^a
Hidrogel 1,0g	50,26 ^a	20,55 ^c	70,81 ^b	14,77 ^a	4,48 ^a	17,99 ^b	29,00 ^a	34,30 ^a	6,95 ^a	62,45 ^a	2,15 ^a
Hidrogel 2,0g	48,52 ^a	27,04 ^{a,b}	77,14 ^{a,b}	14,65 ^a	4,66 ^a	19,31 ^{a,b}	28,00 ^a	34,15 ^a	6,78 ^a	61,02 ^a	2,36 ^a
Hidrogel 3,0g	51,64 ^a	31,88 ^a	80,85 ^a	15,62 ^a	5,08 ^a	21,39 ^a	26,00 ^a	32,32 ^a	6,90 ^a	59,75 ^b	2,77 ^a
DMS (5%)	7,91	6,42	9,62	2,81	1,78	2,78	3,49	3,57	0,98	1,46	0,74
Média Geral	49,51	25,40	74,64	14,82	4,63	19,17	27,25	33,02	6,82	59,94	2,38
CV (%)	7,24	11,46	5,84	8,60	17,46	6,57	5,80	4,91	6,56	1,11	14,21

Massa fresca da parte aérea (MFA), massa fresca da raiz (MFR), massa fresca total (MFT); massa seca da parte aérea (MSA), massa seca da raiz (MSR), massa seca total (MST), tamanho da raiz (TR), altura da parte aérea (APA), diâmetro do caule (DC), altura total (AT) e índice de qualidade de Dickson (IQD).

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

Fonte: Próprio autor

Em relação aos resultados das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro apresentados na Tabela 7, verifica-se que após 60 dias do transplântio das mudas de cafeeiro, o uso dos hidrogéis independente das concentrações aplicadas em comparação com o controle apresentaram resultados bastante satisfatórios. Demonstrando assim, que essas variáveis morfológicas são

influenciadas pela presença do hidrogel. Nota-se também acréscimos e diferenças significativas entre os resultados, em destaque para a aplicação de 3,0 g de hidrogel para as variáveis MFA, MFR, MSA, MSR, MFT e MST. Tais resultados podem estar relacionados com a disponibilidade de água no meio de cultivo ocasionada pela presença dos hidrogéis. Esta característica do hidrogel em reter e disponibilizar água para o meio de cultivo foi observado no item 5.4 deste trabalho. Segundo Resende (2016), a aplicação do polímero hidrorretentor no plantio de cafeeiro influenciou positivamente no desenvolvimento inicial das mudas. E de acordo com Carvalho et al. (2011), a aplicação de diferentes doses de polímeros hidrorretentores beneficiam o ganho de MSA e MSR, melhorando também o crescimento e desenvolvimento de mudas de café.

Segundo Kalaleh e Atassi (2018), a aplicação de hidrogel a base de poli(acrilato de sódio-co-acrilamida) ao solo no cultivo de cebola apresentou efeitos positivos no crescimento, com aumento da massa em aproximadamente 135 %, e rendimentos no comprimento, diâmetro e quantidade de raiz. De acordo com Zhu et al. (2020), hidrogéis superabsorventes sintetizados a partir de ácido acrílico, acrilamida e okara (resíduo do processamento da soja) melhorou a retenção de água em vasos quando incorporado ao solo. Além de proporcionar rendimentos no crescimento de choy sum (*Brassica* sp.) com relação as variáveis MFA e maior área foliar. Vasconcelos et al. (2020) estudaram hidrogéis superabsorventes a base de poli(acrilato de sódio), amido e cinza de casa de arroz no crescimento de mudas de melão. Os autores descrevem que diferentes concentrações de hidrogéis melhoram o DC e o número de folhas por planta, permitindo assim que este material seja classificado como um condicionador de solo promissor. Portanto é notório que a aplicação de hidrogel como condicionador de solo proporciona resultados favoráveis em diversas culturas. Adicionalmente, pode-se notar neste trabalho que a quantidade de material a ser aplicado (1,0, 2,0 e 3,0 g) influência nos resultados das variáveis analisadas. Sendo que, a concentração com maior relevância foi a de 3,0 g/vaso.

A porosidade do solo também é um fator que pode contribuir para os resultados das variáveis observadas, pois de acordo com o item 5.4.4, a quantidade de microporosidade e macroporosidade, assim com a porosidade total, tendem a aumentar com o aumento da concentração de hidrogel no solo, proporcionando uma melhor aeração e disponibilidade de água no meio de

cultivo, contribuindo também para um melhor desenvolvimento do sistema radicular da planta, refletindo diretamente nos resultados referentes ao TR, MFR e MSR na presença dos hidrogéis. Sendo que os resultados de MFR e MSR das mudas transplantadas na presença de 3,0 g de hidrogel foram aproximadamente 44 % e 18 % maiores que o controle. Por outro lado, o TR não difere estatisticamente do controle. Portanto, estes resultados indicam que o sistema radicular das mudas de cafeeiro tem uma tendência em se desenvolver lateralmente, apresentando assim, um maior número de ramificações. Resultados similares foram observados pelos mesmos autores desta tese ao estudar a aplicação de hidrogel no desenvolvimento de mudas de alface (YONEZAWA; MOURA; AOUADA, 2017). Além do mais, foi observado que as raízes tendem a crescer em direção da maior disponibilidade de água, ou seja, em direção aos hidrogéis (FIGURA 32). Resultado este também observado por Thomas (2008), onde descreve que o hidrogel melhora a sobrevivência das mudas e o prolongamento das raízes, pois permite que as raízes das mudas cresçam em direção do hidrogel intumescido. Proporcionando assim, uma maior disponibilidade de água quando em contato com a raiz e os grânulos de hidrogel.

Figura 32: Pequenos aglomerados de fragmentos de hidrogéis nas raízes das mudas de cafeeiro transplantadas após 60 dias.



Fonte: próprio autor

Nota-se também na Tabela 7 que os resultados de IQD apresenta uma tendência em aumentar com o acréscimo das dosagens de hidrogéis. Em destaque para a dosagem de 3,0 g de hidrogel que apresenta resultado de IQD de 2,77. É importante ressaltar que o IQD, é considerado um importante

parâmetro para indicar o padrão de qualidade das mudas. Portanto, tal índice foi um dos fatores utilizados para determinar a concentração de hidrogel para etapas futuras de aplicação de H-NC no transplântio e desenvolvimento de mudas de cafeeiro.

6.3.1.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule + folha) das mudas de cafeeiro transplantadas após 60 dias variando as concentrações de hidrogéis

A análise química do tecido vegetativo da planta é uma análise fundamental para avaliar o teor, estado nutricional e equilíbrio de nutrientes, sendo esses critérios essenciais para o crescimento e produção da própria planta. De acordo com as análises estatísticas observadas na Tabela 8, diferentes doses de hidrogel influenciam significativamente os teores de macro e micronutrientes das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio.

TABELA 8: Análise dos teores de macro e micronutriente da parte aérea das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel sintetizados com AAm e CMC.

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	20,13 ^b	1,22 ^a	23,11 ^b	8,76 ^a	2,70 ^a	1,37 ^a	76,38 ^a	7,66 ^d	146,00 ^b	84,25 ^b	3,25 ^c
Hidrogel 1,0g	20,58 ^b	1,38 ^a	24,48 ^a	8,88 ^a	2,76 ^a	1,52 ^a	63,64 ^a	49,00 ^c	150,25 ^{a,b}	99,25 ^{a,b}	45,50 ^b
Hidrogel 2,0g	20,25 ^b	1,34 ^a	24,70 ^a	8,99 ^a	2,70 ^a	1,45 ^a	60,38 ^a	53,25 ^b	141,25 ^b	109,50 ^a	51,00 ^{a,b}
Hidrogel 3,0g	23,89 ^a	1,35 ^a	24,45 ^a	9,12 ^a	2,75 ^a	1,37 ^a	66,15 ^a	63,25 ^a	165,25 ^a	110,00 ^a	54,75 ^a
DMS (5%)	1,93	0,27	1,26	1,27	0,34	0,19	16,77	4,17	18,56	22,56	9,08
Média Geral	21,21	1,32	24,18	8,94	2,73	1,42	66,64	43,29	150,68	100,75	38,62
CV (%)	4,14	9,47	2,36	6,45	5,75	6,11	11,40	4,36	5,58	10,14	10,65

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

Fonte: Próprio autor

Os teores de N e K apresentados na Tabela 8 demonstram resultados satisfatórios com a aplicação da dosagem de 3,0 g de hidrogel. Nota-se, que a aplicação desta quantidade de hidrogel proporciona um teor de N de 19 % maior que a testemunha (controle) e 6 % maior do nutriente K em relação ao controle. Verifica-se ainda, que a presença do hidrogel não restringe o teor dos demais macronutrientes analisados na parte aérea das mudas de cafeeiro quando comparadas com o controle. Pelo contrário, apesar de não proporcionarem diferenças estatísticas, os mesmos indicaram uma tendência em aumentar com aplicação do hidrogel. Segundo Malavolta (1980 e 1993), o cafeeiro é uma das espécies cultivadas que mais exige a disponibilidade de N, e que uma planta de aproximadamente 6 anos deve acumular cerca de 290 g de N. O nitrogênio é essencial para a produção de aminoácido, proteínas e hormônio do crescimento. A deficiência deste nutriente pode causar o amarelamento das folhas do cafeeiro (MENDONÇA, 2009).

Segundo Scremin et al. (2017), o uso de hidrogel na produtividade de aveia favorece a eficiência de aproveitamento de nitrogênio. E os autores Mamann et al. (2017) descrevem que é possível melhorar a eficiência do nutriente N na produção de biomassa e grãos de trigo quando cultivadas com hidrogel, sendo que a maior produtividade da cultura foi observada com a aplicação de 30 e 60 kg/ha de hidrogel. Sendo assim, as mudas de cafeeiros cultivadas com 3,0 g de hidrogel demonstraram resultados positivos de teores de N tanto da parte aérea como radicular (ANEXO 1).

De acordo com Mesquita et al. (2016), o nutriente K é o segundo nutriente mais necessário pela cultura do cafeeiro, exercendo papel fundamental na fotossíntese, respiração e circulação da seiva. Segundo Malavolta (1993), o acúmulo de K na planta de cafeeiro é de aproximadamente 150 g por planta. De acordo com Ritonga et al. (2019), a adição de hidrogel e fertilizante no cultivo de soja melhorou o crescimento das plantas. Além disso, os autores relatam que a presença do hidrogel aumentou em até 75 ° dias, os teores de potássio no meio de cultivo e as plantas apresentaram um teor de K de aproximadamente 15,5 ppm quando cultivadas com hidrogel. No Anexo 1.1 são demonstrados os teores totais de nutrientes nas mudas de cafeeiro com idade de aproximadamente 1 ano, transplantadas em vasos com diferentes dosagens de hidrogel após 60 dias do transplântio.

A Tabela 8 também apresenta os resultados de micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro. Todos os micronutrientes analisados apresentaram diferenças estatísticas com a dosagem de 3,0 g do hidrogel, com exceção do B que diminuiu na presença do hidrogel quando comparado como o controle. De acordo com Moreira et al. (2000) e Navroski (2013), a disponibilidade de B pode ser afetada pelo pH do meio e ainda é classificado como um elemento imóvel no floema da planta.

Em relação aos demais micronutrientes a aplicação da dosagem de 3,0 g de hidrogel no transplântio das mudas proporcionou rendimento de 55,59 mg/g, 19,25 mg/g, 25,75 mg/g e 51,5 mg/g nos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em comparação com a testemunha, respectivamente. Segundo Carmo et al. (2012), estes mesmos micronutrientes metálicos são de grande importância para o crescimento, desenvolvimento e produção do cafeeiro. Rena e Fávaro (2000) relatam que a adubação via foliar é a maneira mais eficiente de se disponibilizar a maioria dos micronutrientes ao cafeeiro. No entanto, nota-se na Tabela 8 e no Anexo 1, que a adição de hidrogel no transplântio de mudas de cafeeiro beneficia a absorção desses micronutrientes via solo. Com possibilidade assim, de diminuir futuras aplicações desses nutrientes tanto via solo como via foliar devido a excelente disponibilidade dos mesmos proporcionada pelo hidrogel.

Nota-se também que todos os resultados de micro e macronutrientes discutidos até o momento são influenciados pela presença do hidrogel. A disponibilidade de água e porosidade produzidas pelo hidrogel são os principais fatores que podem ter contribuído para o aumento do teor de alguns nutrientes observados tanto na parte aérea (TABELA 8) com radicular (ANEXO 1). Pois a maioria dos nutrientes encontra-se complexados ou são poucos móveis no solo. Desta forma, a disponibilidade de água, assim como a porosidade, facilita a mobilidade e disponibilidade dos nutrientes para serem absorvidos pela planta.

6.3.2 Segundo experimento: hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

Esta seção teve como finalidade determinar qual a melhor composição de H-NC no comportamento das mudas em relação ao crescimento, qualidade e o estado nutricional das mesmas. As mudas de cafeeiro transplantadas em

vasos foram monitoradas por um período de 60 dias. Após este período foram feitas as mesmas avaliações reportadas na seção anterior (item 6.3.1), sendo estas indicadas na Tabela 9.

Tabela 9: Análise das variáveis vegetativas das mudas de café transplantadas em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ (0, 10 e 20 %).

	Variáveis Vegetativas										
	MFA (g)	MFR (g)	MFT (g)	MSA (g)	MSR (g)	MST (g)	TR (cm)	APA (cm)	DC (cm)	AT (cm)	IQD
Controle	38,76 ^b	15,93 ^b	56,26 ^b	8,11 ^b	2,80 ^a	10,98 ^c	23 ^b	14,2 ^b	2,2 ^a	56,8 ^c	1,25 ^b
Hidrogel 0%	36,44 ^b	21,24 ^{a,b}	55,95 ^b	7,54 ^b	2,93 ^a	9,78 ^c	24,4 ^{a,b}	15,5 ^{a,b}	2,2 ^a	60,4 ^b	1,12 ^b
Hidrogel 10 %	49,07 ^a	24,35 ^a	74,68 ^a	13,92 ^a	3,07 ^a	17,40 ^a	25,5 ^a	15,2 ^{a,b}	2,6 ^a	61 ^b	1,68 ^a
Hidrogel 20 %	45,11 ^a	26,10 ^a	73,01 ^a	10,91 ^{a,b}	3,23 ^a	14,11 ^b	26,4 ^a	16,7 ^a	2,6 ^a	63 ^a	1,42 ^{a,b}
DMS (5 %)	5,33	5,57	5,40	3,42	0,64	1,78	2,3	1,9	0,6	1,7	0,32
Média Geral	42,34	91,90	64,97	10,12	3,01	13,07	5,2	6,9	2,4	1,6	1,3
CV (%)	6,95	14,05	4,60	18,71	11,85	7,54	24,8	15,2	13,5	60,3	13,1

Massa fresca da parte aérea (MFA), massa fresca da raiz (MFR), massa fresca total (MFT); massa seca da parte aérea (MSA), massa seca da raiz (MSR), massa seca total (MST), tamanho da raiz (TR), altura da parte aérea (APA), diâmetro do caule (DC), altura total (AT) e índice de qualidade de Dickson (IQD).

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

Fonte: Próprio autor

Os resultados apresentados na Tabela 9 indicaram diferenças nas variáveis morfológicas provocadas pela presença dos H-NC após 60 dias do transplante das mudas de café. Uma análise mais detalhada em relação as variáveis TR e MFR demonstra que a aplicação do H-NC contendo 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ elevou em aproximadamente 15 % e 64 % os resultados das variáveis analisadas quando comparadas ao controle, respectivamente. Tais resultados estão relacionados a capacidade dos H-NC em reter e disponibilizar água para o meio de cultivo. É importante destacar que o período crítico de perda de mudas por falta de água após o plantio ocorre nos primeiros 20 dias, pois é

nesse momento em que a planta está se estabelecendo e o sistema radicular ainda se encontra em formação (FELIPPE, 2016). Neste sentido, os resultados observados demonstram uma boa formação do sistema radicular das mudas cultivadas na presença do H-NC após 60 dias do transplante das mudas de cafeeiro, o que possivelmente contribuiria para a diminuição da taxa de mortalidade de mudas quando implantadas no campo.

Como relatado no item 6.3.1 (primeira aplicação), a porosidade do solo também contribui para uma formação favorável do sistema radicular. Pois conforme observado nos resultados do item 6.2.5, a quantidade de microporosidade, macroporosidade e porosidade total tendem a aumentar com a incorporação dos H-NC no solo.

Nota-se também diferenças estatísticas nas variáveis APA e AT, correspondendo a um incremento de 18 % e 11 % para os H-NC contendo 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ em comparação com o controle, respectivamente. Observa-se ainda uma leve tendência em melhorar o DC e a MSR nas mudas cultivadas com H-NC contendo 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ em relação a testemunha. De acordo com Mazloom et al. (2020), a aplicação de 0,3 % e 0,6 % de hidrogel à base de lignina no crescimento de milho sob déficit hídrico contribuiu para a disponibilidade de água, reduziu o estresse hídrico nas folhas e melhorou os parâmetros da altura e biomassa do milho quando comparado como controle.

Segundo Jorge et al. (2019), o uso de H-NC a base de PAAm, CMC e montmorilonita (MMt) no cultivo de mudas de tomate e pimentão melhoram as variáveis DC, MFA, MFR. Pois a presença do polímero é capaz de reduzir a lixiviação de macronutrientes durante o processo de irrigação, elevando a disponibilidade destes para o sistema radicular da planta, induzindo o rápido desenvolvimento vegetativo.

A alta capacidade de troca catiônica dos H-NC devido a presença da nanoargila na matriz polimérica também é um dos fatores que favorecem os resultados das variáveis analisadas. Segundo Bortolin et al. (2013), a presença de montmorilonita na matriz polimérica dos hidrogéis proporciona uma alta capacidade de troca catiônica, permitindo excelente capacidade de carregamento e liberação de nutrientes. Yonezawa, Moura e Aouada (2017) observaram que a aplicação de bionanocompósito melhorou o desenvolvimento

das mudas de alface em relação as variáveis analisadas AT, APA, DC, TR, MFT e MST. Segundo os autores o bionanocompósito proporcionou uma disponibilidade de água mais controlada, mantendo o meio de cultivo com umidade constante por um longo período de tempo. Estes descrevem ainda que a presença da nanoargila pode reduzir a lixiviação de nutrientes presente no substrato durante o processo de rega, permitindo assim, uma melhor disponibilidade de nutrientes para o desenvolvimento das mudas.

Portanto a incorporação de nanomateriais na matriz de hidrogéis melhoram as propriedades do material e também quando se almeja sua aplicação na área agrônômica fica evidente que os mesmos influenciam positivamente no desenvolvimento inicial do cafeeiro. Deste modo, no presente trabalho a adição de H-NC contendo 20 % Clt-Na⁺ no transplante de mudas de cafeeiro foi o material que proporcionou os melhores resultados das variáveis analisadas.

6.3.2.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule + folha) das mudas de cafeeiro transplantadas após 60 dias com hidrogéis nanocompósitos contendo 0 %, 10 % e 20 % de nanoargila Clt-Na⁺

As mudas de cafeeiro cultivadas com H-NC sintetizados com diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ (0, 10 e 20 %) foram submetidas as análises de teores de macro e micronutrientes, tanto da parte aérea (folha + caule) (Tabela 10) como da raiz (Anexo 2).

Tabela 10: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos contendo diferentes concentrações de nanoargila Clt-Na⁺ (0, 10 e 20 %).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	25,53 ^a	2,21 ^a	26,01 ^a	8,58 ^a	2,63 ^a	1,67 ^a	71,80 ^{a,b}	4,40 ^b	123,2 ^a	83,00 ^b	17,20 ^a
Hidrogel 0%	25,90 ^a	2,11 ^a	22,61 ^b	7,54 ^a	2,44 ^a	1,64 ^a	53,72 ^b	4,00 ^b	149,0 ^a	80,00 ^b	14,20 ^b
Hidrogel 10 %	24,82 ^a	2,40 ^a	25,43 ^a	8,36 ^a	2,45 ^a	1,69 ^a	73,55 ^a	6,00 ^{a,b}	148,4 ^a	100,40 ^a	14,00 ^b
Hidrogel 20 %	23,52 ^a	2,28 ^a	25,33 ^a	8,80 ^a	2,59 ^a	1,67 ^a	70,45 ^{a,b}	6,80 ^a	133,0 ^a	103,00 ^a	14,00 ^b
DMS (5 %)	2,61	0,44	2,10	1,52	0,57	0,28	19,17	2,02	48,8	13,59	2,37
Média Geral	24,94	2,25	24,84	8,32	2,53	1,67	67,38	5,30	138,4	91,60	14,85
CV (%)	5,80	10,85	4,69	10,15	12,45	9,51	15,72	21,09	19,5	8,20	8,84

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

Fonte: Próprio autor

Nos resultados da Tabela 10, observa-se que os teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro cultivadas com H-NC estão próximos dos resultados das testemunhas, ou seja, o H-NC não limita a disponibilidade de nutrientes para as mudas. No entanto, nota-se que as mudas cultivadas com H-NC contendo 20 % de nanoargila apresentaram incrementos positivos nos teores de Cu e Mn, com diferenças médias significativas de aproximadamente 55 % e 24 % maiores que o controle. Da mesma forma, no Anexo 2 referentes as análises do sistema radicular, observam-se resultados promissores para os macronutrientes N, P, K, S e para todos os micronutrientes das mudas cultivadas com H-NC. Portanto, é provável que os H-NC tenham proporcionado uma redução na lixiviação dos nutrientes, fazendo com que os teores desses nutrientes aumentem na parte radicular (AZEVEDO, BERTONHA, GONÇALVES, 2002).

Esta diferença de teores de nutrientes da parte aérea e do sistema radicular das mudas de cafeeiro pode estar relaciona com o curto período de

transplântio (60 dias). E também, a presença dos H-NC no meio de cultivo pode influenciar nesta disponibilidade, devido a sua alta capacidade de troca catiônica. Segundo Azevedo (2012), hidrogéis providos de cargas negativas em sua matriz polimérica proporcionam a formação de sítios de troca de cátions (CTC). Portanto, é possível que os H-NC tenham absorvido tais nutrientes e o curto intervalo de tempo de transplântio das mudas não seja suficiente para que os nutrientes atinjam a parte aérea. Consequentemente, os teores de nutrientes da parte aérea não seguiram o mesmo comportamento positivo observados nas análises do sistema radicular. Provavelmente, se o período de transplântio fosse superior ao estabelecido nesta tese seriam observados efeitos positivos nestes nutrientes ocasionados pela presença de H-NC. Observa-se ainda que os teores de nutrientes observados na parte radicular se sobressaem com relação a parte aérea, devido o contato direto dos H-NC com a parte radicular das mudas, sendo comprovado pelas variáveis de MFR, MSR e TR.

Segundo Fagundes et al. (2015), a incorporação de polímero hidrorretentor no substrato para o cultivo de mudas de maracujá doce contribuiu para diminuição das perdas de nutrientes por lixiviação aumentando assim, a disponibilidade dos mesmos, favorecendo o crescimento e qualidades das mudas. Os autores ainda descrevem que diferentes tipos de hidrogéis aplicados na agricultura podem apresentar capacidades diferentes de absorção de água e nutrientes interferindo assim, na absorção de nutrientes pelas plantas e consequentemente no seu desenvolvimento. Resultados semelhantes foram observados neste trabalho, onde os diferentes tipos de hidrogéis aplicados no cultivo de mudas de cafeeiro proporcionaram resultados diversos com relação aos teores de nutrientes tanto na parte aérea como no sistema radicular.

Quando somados os teores de macro e micronutrientes da parte aérea e radicular, tem-se o valor total de nutrientes na muda (ANEXO 2.1). Observa-se que as mudas cultivadas com H-NC evidenciaram uma tendência positiva nos valores dos teores de macro e micronutrientes (parte aérea + radicular). Em destaque os teores dos micronutrientes Cu, Zn e Mn nas mudas cultivadas com H-NC contendo 20 % de nanoargila Clt-Na⁺ que foram de aproximadamente 34 mg/g, 279,60 mg/g e 140,60 mg/g, respectivamente. Representando incremento (estatisticamente significativo) de 8,3 %, 29,2 % e 42,8 % superiores a testemunha, respectivamente. Segundo Malavolta (1980) e Mendonça (2009),

os teores destes micronutrientes acumulados por plantas de cafeeiro com idade de 6 anos são de aproximadamente 300 mg/planta, 200 mg/planta e 550 mg/planta, respectivamente. Portanto, mesmo que as mudas analisadas estejam em fase inicial de desenvolvimento (idade aproximada de 1 ano e 3 meses) observa-se resultados promissores para os micronutrientes citados quando cultivados na presença de H-NC contendo 20 % de Clt- Na^+ .

É importante ressaltar que os resultados das variáveis biométricas e dos teores de nutrientes da parte aérea e radicular contribuíram diretamente para a escolha do hidrogel e dos nutrientes utilizados para a próxima etapa, consistindo na aplicação de H-NC contendo fertilizante adsorvidos em sua matriz polimérica para o desenvolvimento de mudas de cafeeiro transplantadas em vasos.

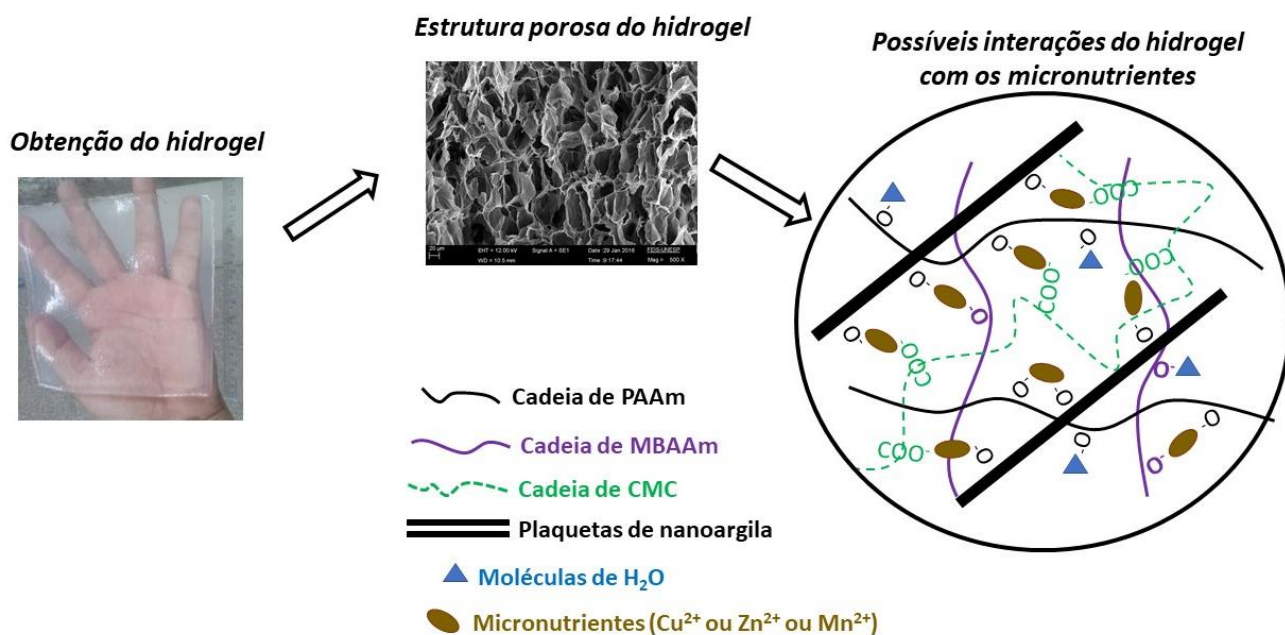
6.3.3 Terceira aplicação: hidrogéis nanocompósito com 20 % de nanoargila Clt- Na^+ contendo micronutrientes no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

A aplicação de H-NC com 20 % de nanoargila Clt- Na^+ contendo micronutrientes adsorvidos em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro teve como objetivo avaliar o desenvolvimento das mudas, assim como a disponibilidade de nutrientes pelo H-NC no estado nutricional da planta quando comparado com a aplicação de micronutrientes comerciais.

6.3.3.1 Investigação da adsorção dos micronutrientes (Cu, Zn e Mn) em hidrogéis contendo 20 % de Clt- Na^+

H-NC e os micronutrientes utilizados neste trabalho foram selecionados pelos resultados obtidos da aplicação de H-NC no transplântio de mudas de cafeeiro cultivadas em vasos. Os micronutrientes utilizados na adsorção são os mesmos aplicados no transplântio das mudas de cafeeiro. A Figura 33, ilustra possíveis interações dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} com as estruturas porosas e os grupamentos aniônicos da matriz do hidrogel.

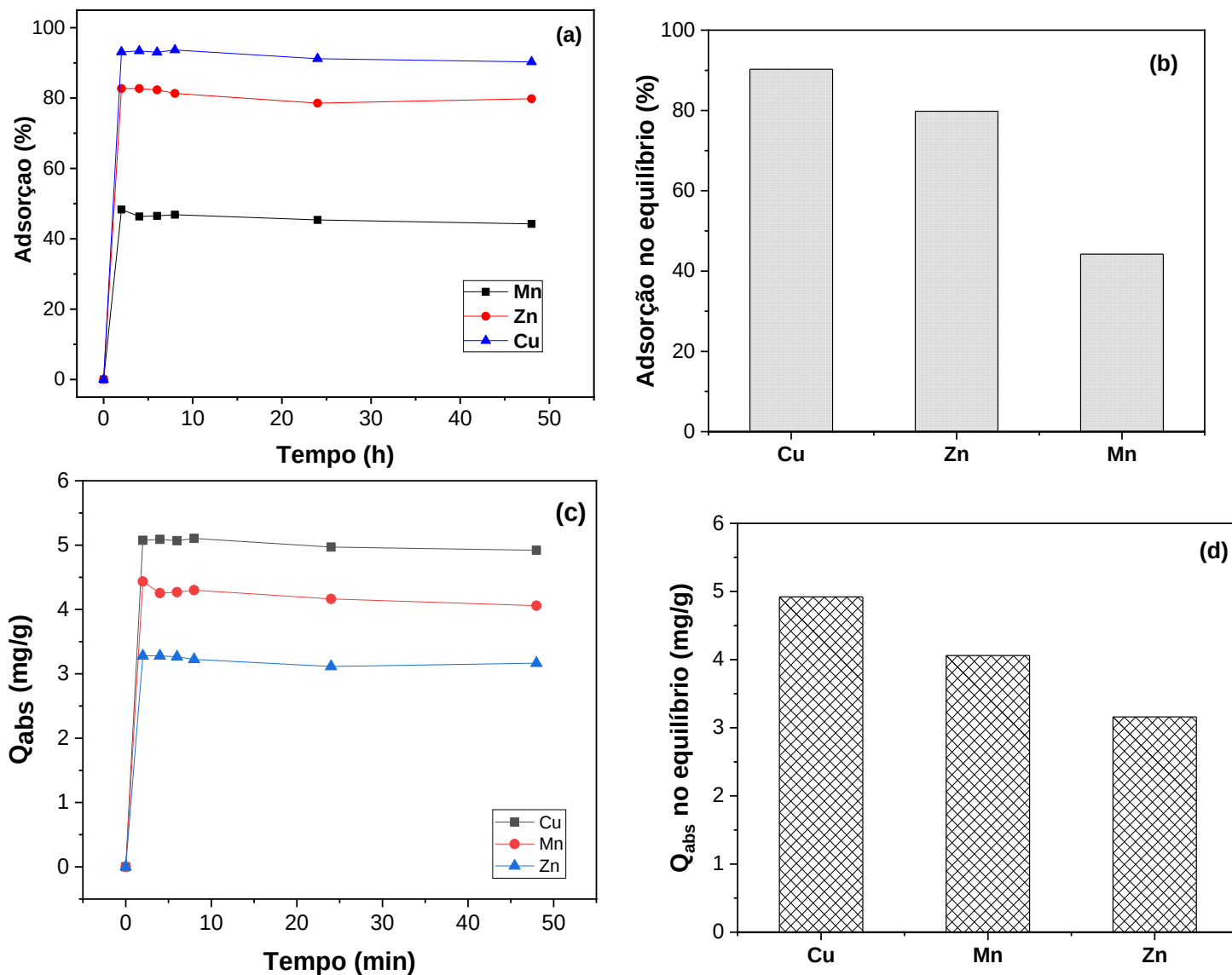
Figura 33: Representação das interações dos micronutrientes com a matriz do hidrogel.



Fonte: Próprio autor

A Figura 34 apresenta a capacidade de adsorção dos micronutrientes pela matriz contendo 20 % de nanoargila. Todos os micronutrientes são adsorvidos rapidamente pela matriz, em aproximadamente 2 horas, e com alta eficiência de adsorção, atingindo aproximadamente 90 %, 79 % e 44 % ou 4,92 mg/g, 4,06 mg/g e 3,16 mg/g para os íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺, respectivamente.

Figura 34: Porcentagem de adsorção de micronutrientes em função do tempo (a) e no equilíbrio (b) e a massa de micronutrientes adsorvida por grama de amostra em função do tempo (c) e no equilíbrio (d).



Fonte: Próprio autor

Para a investigação das possíveis interações entre a matriz e os micronutrientes estudados foram realizadas caracterizações de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). No entanto, não foi possível observar mudanças significativas nestas propriedades espectroscópicas ou estruturais devido à baixa concentração das soluções de micronutrientes em que o material a ser caracterizado foi adicionado para intumescer (ANEXOS 6 e 7).

6.3.3.2 Aplicação de hidrogéis com 20 % de Clt-Na⁺ contendo sulfato de cobre (CuSO₄) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

O cobre é um metal de transição essencial para o desenvolvimento da planta, ele desempenha papel estrutural, atua como cofator enzimático e é um importante regulador de processos metabólicos, além de promover o controle de ferrugem e outras doenças (CARVALHO, CUNHA, CARVALHO, 2007; ANDRADE, SILVEIRA, MAZZAFERA, 2010). As análises da aplicação de H-NC com CuSO₄ no transplântio de mudas comparadas ao CuSO₄ comercial (controle) demonstram que houve interação para as variáveis AT, TR, MFR, MFA e MFT (TABELA 11). Os resultados de AT das mudas cultivadas na presença dos H-NC contendo CuSO₄ foi de 9,3 % maior que o controle (CuSO₄ comercial), e para a variável TR, refletindo em um incremento de 7,6 %. Entretanto, a APA não apresenta diferença estatística, mas observa-se uma leve tendência positiva (incremento) na presença do H-NC com CuSO₄ no meio de cultivo. Hernández et al. (2018) descreveram que a aplicação de hidrogel a base de quitosana, poli(acetato de vinila) (PVA) e nanopartícula de Cu no transplântio de mudas de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) foi superior na altura da planta e o número de folhas em aproximadamente 9,0 % e 5,0 % em relação ao controle, respectivamente.

Tabela 11: Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO_4).

	Variáveis Vegetativas										
	MFA (g)	MFR (g)	MFT (g)	MSA (g)	MSR (g)	MST (g)	TR (cm)	APA (cm)	DC (cm)	AT (cm)	IQD
Solo/ CuSO_4	27,04 ^b	22,77 ^b	46,03 ^b	6,9 ^a	3,36 ^a	10,27 ^a	28,8 ^b	10,96 ^a	3,55 ^a	55,9 ^b	1,69 ^a
Solo + H-NC/ CuSO_4	37,76 ^a	30,01 ^a	67,77 ^a	9,89 ^a	3,97 ^a	13,86 ^a	31,0 ^a	12,10 ^a	2,12 ^b	61,1 ^a	1,65 ^a
DMS (5 %)	8,32	4,05	5,25	3,02	1,98	3,77	1,62	5,41	0,31	1,3	0,27
Média Geral	34,22	26,39	56,90	8,39	3,66	12,06	29,9	11,53	2,83	58,5	1,67
CV (%)	10,73	6,77	4,07	15,90	23,91	13,81	2,4	13,35	4,88	0,98	7,37

Massa fresca da parte aérea (MFA), massa fresca da raiz (MFR), massa fresca total (MFT); massa seca da parte aérea (MSA), massa seca da raiz (MSR), massa seca total (MST), tamanho da raiz (TR), altura da parte aérea (APA), diâmetro do caule (DC), altura total (AT) e índice de qualidade de Dickson (IQD).

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

Fonte: Próprio autor

As variáveis MFA, MFR e MFT das mudas transplantadas em vasos contendo H-NC com CuSO_4 apresentaram diferenças de aproximadamente 39,6 %, 31,8 % e 47,2 % respectivamente, quando comparadas ao controle. No entanto, em uma análise mais detalhada da relação MFT/MST, pode-se ter uma estimativa da quantidade de água retida pela planta. Os resultados desta razão mostram um aumento expressivo de aproximadamente 18 g/g (valor estimado da quantidade de água retida pela planta) maior que o controle. E para os resultados das variáveis das massas secas, todas as amostras demonstram uma tendência de elevação nas mudas tratadas com H-NC contendo CuSO_4 . Por outro lado, os H-NC com CuSO_4 não foram eficazes na variável DC.

Gómez et al. (2017) relatam que a aplicação de quitosana, PVA e nanopartícula de Cu no cultivo de melancia (*Citrullus lanatus lanatus* Var) aumentou o comprimento do caule em 8,0 % comparado com o controle. No entanto, não foi observada diferença significativa na variável DC. Os autores observaram ainda que os hidrogéis contendo nanopartícula de Cu favoreceram

o desenvolvimento radicular em 14 % em relação ao controle, mas não obtiveram nenhum efeito nas variáveis massas frescas e seca.

Por outro lado, no presente trabalho a incorporação de CuSO_4 nos H-NC adicionados no cultivo de cafeeiro promovem o desenvolvimento radicular e acréscimo nos resultados de massa fresca e seca. Portanto, a adição de H-NC com CuSO_4 no transplântio de mudas de cafeeiro não afeta o desenvolvimento inicial das mudas. Ao invés disso, o H-NC com CuSO_4 melhora a maioria das variáveis analisadas.

6.3.3.1.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com CuSO_4

A adição de H-NC com 20 % de Clt- Na^+ contendo CuSO_4 no transplântio de mudas de cafeeiro não influencia o teor de Cu na parte aérea (folha + caule). Nota-se na Tabela 12 que as mudas com estes tratamentos apresentaram pequena redução do teor deste nutriente na parte aérea (1,0 mg/g) quando comparado com o tratamento controle (2,0 mg/g). No entanto, o teor de Cu da parte radicular (ANEXO 3) foi de 11,6 mg/g (H-NC contendo CuSO_4) e 8,5 mg/g para as mudas do tratamento controle, representando incremento significativo de aproximadamente 36,4 %.

Tabela 12: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ CuSO₄	25,24 ^a	4,37 ^a	22,64 ^a	9,42 ^a	1,47 ^a	1,47 ^a	89,07 ^b	2,0 ^a	676,3 ^a	193,6 ^a	31,3 ^a
Solo + H-NC/ CuSO₄	24,22 ^a	3,11 ^a	20,98 ^a	9,29 ^a	1,39 ^a	1,39 ^a	107,56 ^a	1,0 ^a	742,5 ^a	196,6 ^a	28,5 ^a
DMS (5 %)	3,24	1,56	4,37	1,06	0,42	0,43	3,30	1,6	97,3	18,87	3,43
Média Geral	24,73	3,74	21,81	9,36	1,43	1,43	98,31	1,5	709,4	195,1	29,9
CV (%)	5,78	18,44	8,86	5,01	13,20	13,30	1,48	47,14	6,05	4,27	5,06

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

Fonte: Próprio autor

O baixo teor de Cu na parte aérea das mudas pode estar relacionado com o curto intervalo de cultivo (60 dias), enquanto que o teor na parte radicular é mais expressivo devido ao contato direto das raízes com o material testado. Consequentemente, este comportamento segundo Navroski (2013) também pode ser justificado pela mobilidade do Cu dentro das plantas que são classificados como pouco móvel pelo floema da planta, podendo existir inibições competitivas entre os íons Cu e Zn, e sendo também especificamente dependente do estado nutricional em relação ao Cu e N.

Segundo Akalin e Pulat (2020), a concentração de Cu na matéria seca por planta varia de 2 a 20 mg/Kg, portanto, abaixo do nível considerado tóxico de 30 mg/Kg. E de acordo com Mendonça (2009), a faixa crítica de teor de Cu nas folhas em uma planta adulta de cafeeiro (aproximadamente 6 anos) pode variar de 7,0 a 50,0 mg/Kg. É importante destacar que a faixa crítica de teor de Cu nas folhas de cafeeiro variam muito de acordo com a literatura (CINTRA, 2012). Portanto, as mudas de cafeeiro cultivadas na presença do H-NC com CuSO₄ não apresentaram níveis de toxicidade de Cu e observa-se também que o

H-NC contendo CuSO_4 adsorvido em sua matriz não afeta a disponibilidade de íons Cu para as mudas, quando comparadas com o tratamento controle.

Com base nos resultados dos demais nutrientes analisados (Tabela 12), não se observa incremento expressivo dos teores de nutrientes na parte aérea das mudas tratadas com H-NC contendo CuSO_4 , mas os resultados se assemelham ao tratamento controle. Portanto, as mudas tratadas não têm sua distribuição de nutrientes afetada.

No entanto, um pequeno acréscimo nos teores dos micronutrientes B e Fe foram notados. Sendo que os nutrientes B e Fe foram superiores em aproximadamente 20,7 % e 9,8 % em relação ao tratamento controle, respectivamente. Porém sem diferenças significativas para o teste de Tukey para o elemento Fe. Segundo Fernandes (2010), a adição de polímeros hidrorretentores no cultivo de eucalipto proporcionaram efeitos significativos, porém não positivos para o teor de B no caule. Além disto, não foi observado efeito do polímero hidrorretentor no teor de B da parte radicular e foliar das mudas.

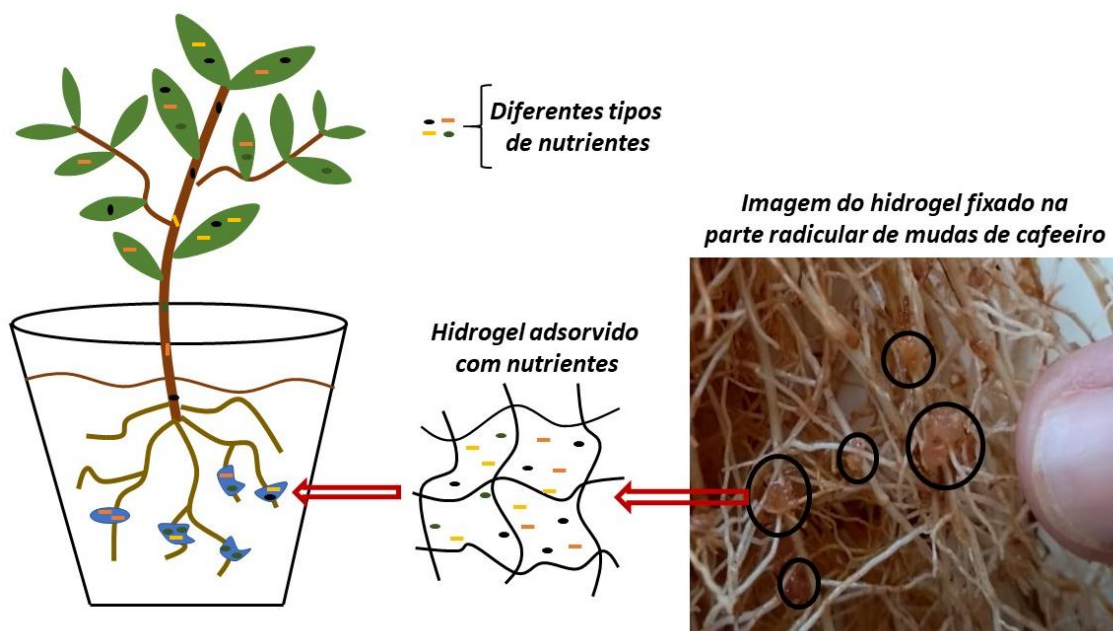
Vichiato et al. (2004) observaram que a adição de polímeros hidrorretentores no crescimento de tangerina indicaram teores de B e Fe no tecido foliar inferior ao controle. Wallace et al. (1986) também relatam um decréscimo nos teores de B e Fe no cultivo de trigo e tomate com polímeros hidrorretentores. E segundo Navroski (2013), o aumento da concentração de hidrogel no cultivo de eucalipto promoveu um decréscimo nos teores de B e Fe na planta. E por fim, Hernández et al. (2018) descreveram que o teor de Fe decresceu nas mudas de tomate quando cultivadas na presença de quitosana, PVA e nanopartículas de Cu.

De acordo com Pérez et al. (2020), o elemento B contribui para a redução de incidência de doenças no cafeeiro, e Wang e Nguyen (2018) descrevem que este nutriente é um ativador enzimático que exerce forte efeito sobre o metabolismo, desempenhando papéis fundamentais no crescimento e desenvolvimento do cafeeiro, contribuindo para a floração e polinização. Por sua vez, o P segundo Navroski (2013) desempenha papel de ativadores enzimáticos e atuam na síntese de clorofila. O autor ainda relata que o Fe pode ser encontrado nas formas de Fe^{+2} e Fe^{+3} dependendo das condições de oxidação ou redução e elevados teores de P podem inibir a absorção de Fe pela planta.

Portanto, tais micronutrientes (B e Fe) são essenciais para o desenvolvimento das mudas de cafeeiro, e notou-se que alguns trabalhos na literatura relatam que a presença do hidrogel pode diminuir os teores de B e Fe na planta. Enquanto que na presente tese, a adição de H-NC contendo CuSO_4 aumentou os teores de ambos os micronutrientes B e Fe.

Já os resultados dos teores de nutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro proporcionaram um acréscimo em praticamente quase todos os nutrientes analisados quando comparado ao controle. Exceto para o elemento Zn, que apresenta resultado mais expressivo com um acréscimo de aproximadamente 91,7 % (ANEXO 3). Esses resultados, como já relatados neste presente trabalho, podem estar relacionados com a alta capacidade de troca catiônica do H-NC, com a capacidade de retenção e liberação de água e nutrientes, e por fim, com o contato direto dos grânulos do hidrogel com as raízes da muda, o que contribui para um melhor desenvolvimento da parte radicular, facilitando a absorção de macro e micronutrientes pela planta (FIGURA 35).

Figura 35: Imagem e representação dos grânulos de hidrogéis fixados na parte radicular da planta facilitando o transporte e disponibilidade de nutrientes para o desenvolvimento das mesmas.



Fonte: Próprio autor

6.3.3.3 Aplicação de hidrogéis nanocompósito com 20 % de Clt-Na⁺ contendo sulfato de zinco (ZnSO₄) adsorvido em sua estrutura no transplante de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

Os micronutrientes desempenham um papel fundamental na nutrição e manejo da cultura de cafeeiro, em particular o Zn é essencial para a síntese de macromoléculas e atua também como cofator na regulação da síntese de proteína (ROSSI et al., 2019). Portanto, a aplicação de H-NC contendo ZnSO₄ adsorvido em sua matriz tem como objetivo contribuir para a disponibilidade de Zn no cultivo de mudas de cafeeiro em casa de vegetação. Os resultados das análises das variáveis vegetativas desta aplicação estão demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13: Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO₄).

	Variáveis Vegetativas										
	MFA (g)	MFR (g)	MFT (g)	MSA (g)	MSR (g)	MST (g)	TR (cm)	APA (cm)	DC (cm)	AT (cm)	IQD
Solo/ ZnSO₄	26,43 ^a	17,06 ^a	38,52 ^a	7,06 ^a	2,84 ^a	9,90 ^a	24,0 ^b	9,66 ^a	1,49 ^a	49,76 ^a	1,10 ^a
Solo + H-NC/ ZnSO₄	32,37 ^a	23,15 ^a	46,74 ^a	8,38 ^a	3,16 ^a	11,54 ^a	30,6 ^a	11,46 ^a	2,18 ^a	58,46 ^a	1,79 ^a
DMS (5 %)	19,67	11,73	11,80	5,02	2,40	7,15	2,4	4,25	1,33	10,30	0,89
Média Geral	29,40	20,10	42,63	7,72	3,00	10,72	27,3	10,56	1,83	54,11	1,45
CV (%)	29,51	25,74	12,22	28,74	35,37	29,43	3,9	17,78	31,95	8,40	27,14

Massa fresca da parte aérea (MFA), massa fresca da raiz (MFR), massa fresca total (MFT); massa seca da parte aérea (MSA), massa seca da raiz (MSR), massa seca total (MST), tamanho da raiz (TR), altura da parte aérea (APA), diâmetro do caule (DC), altura total (AT) e índice de qualidade de Dickson (IQD).

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

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar um acréscimo em todas as variáveis analisadas para as amostras de mudas tratadas com H-NC contendo ZnSO₄. Esses resultados se assemelham ao mesmo comportamento observado por Wang e Nguyen (2018) no cultivo de mudas café em casa de vegetação. Porém os autores

testaram um polímero a base de nanopartícula quitosana e tripolifosfato de sódio com sulfato de zinco e ácido bórico.

Nota-se que a variável TR apresenta um incremento de aproximadamente 27,5 % maior que o tratamento controle, confirmado pela interação significativa do teste de Tukey. Podendo estar relacionado com a porosidade do meio de cultivo, que proporciona uma melhor aeração do solo e capacidade de retenção de água, influenciando diretamente no desenvolvimento radicular (MELLO et al., 2019). De acordo com El-Rehim (2006), as partículas do hidrogel podem absorver grandes quantidades de água, de modo a melhorar a retenção de água no solo e aumentar a água disponível, resultando no rendimento considerável do desenvolvimento da planta, assim como do sistema radicular das mesmas.

Mello et al. (2019) relatam também que a adição de H-NC a base de montmorillonita de cálcio em substrato no cultivo de tomate (*BRS Naga*) melhoram positivamente o sistema radicular destas mudas. Os autores ainda relatam que um sistema radicular fortalecido tem maior probabilidade de superar um transplântio de mudas sob mudança de temperaturas e compactação de solo.

Segundo Akalin e Pulat (2019), a aplicação de hidrogel a base de carboximetilcelulose de sódio e carragenina (polissacarídeo) carregados com Zn no cultivo de trigo contribui para o incremento da altura, massa fresca total, massa seca total e o número de sementes germinadas. De acordo Prasad et al. (2012), a presença de Zn no cultivo de amendoim melhora o rendimento do crescimento radicular e a massa fresca da parte aérea, no entanto os autores utilizaram nanopartícula de óxido de zinco.

E por fim, o Índice de Qualidade de Dickson, o qual é um importante parâmetro para determinar a qualidade de mudas e está relacionado com as variáveis MST, APA, DC, MSA e MSR, aumentou de 1,10 (controle) para 1,79 (tratamento contendo H-NC com ZnSO_4). Navroski (2013) também observou um acréscimo no IQD com o uso do hidrogel no cultivo de mudas de eucalipto em casa de vegetação.

6.3.3.3.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com ZnSO₄

Os resultados da aplicação de H-NC com ZnSO₄ em relação aos teores de macro e micronutrientes da parte aérea estão demonstrados na Tabela 14. Observa-se um acréscimo significativo em praticamente todos os nutrientes da parte aérea das mudas analisadas quando tratadas com H-NC contendo ZnSO₄. Esses resultados podem estar relacionados aos mesmos fatores descritos por Bortolin et al. (2016), ou seja, excelentes propriedades de liberação controlada de macro e micronutrientes devido a inserção de montmorillonita na matriz polimérica. O que permite uma alta capacidade de troca catiônica facilitando uma alta absorção de nutrientes. Além disso, a nanoargila pode atuar como uma barreira eficaz na liberação controlada de nutrientes para meio, contribuindo para melhorar a eficiência em disponibilidade de nutrientes para um determinado cultivo por um longo período de tempo, podendo assim aumentar o teor de nutrientes nas mudas.

Tabela 14: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ ZnSO₄	26,67 ^a	3,38 ^a	18,20 ^b	8,59 ^a	2,35 ^a	1,20 ^a	120,1 ^b	1,46 ^a	451,3 ^b	188,0 ^a	27,0 ^a
Solo + H-NC/ ZnSO₄	27,75 ^a	2,34 ^a	20,37 ^a	8,93 ^a	2,28 ^a	1,53 ^a	174,1 ^a	2,50 ^a	759,5 ^a	213,3 ^a	26,5 ^a
DMS (5 %)	9,68	1,29	1,85	1,99	0,69	0,42	11,5	1,13	71,7	52,9	4,0
Média Geral	27,21	2,85	19,28	8,76	2,31	1,37	147,1	1,98	605,4	200,6	26,7
CV (%)	15,69	19,94	4,25	10,06	12,20	13,76	3,4	25,29	5,2	11,6	6,6

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

Fonte: Próprio autor

Segundo Song et al. (2020), a adição do hidrogel no solo pode reduzir a lixiviação de N e K. Os autores ainda descrevem que os hidrogéis podem alterar a estrutura do solo e que os nutrientes do solo podem adentrar na matriz polimérica do hidrogel juntamente com a água reduzindo o processo de lixiviação, podendo assim aumentar a capacidade de disponibilidade desses nutrientes para um determinado cultivo.

De acordo ainda com Ritonga et al. (2019), a adição de hidrogel de quitosana e EDTA, juntamente com fertilizante contendo NPK no cultivo de soja, aumentou em aproximadamente 15,53 ppm o nível de K na planta quando comparado com o controle após 75 dias de cultivo. Van, Minh, Anh (2013) descrevem que a aplicação de nanopartícula de quitosana aumenta o teor de N, P, K, Ca e Mg nas folhas de café.

No entanto, para os nutrientes Mg e Zn este acréscimo não foi observado. O macronutriente Mg evidenciou uma pequena redução de aproximadamente 0,07 g/Kg e 0,28 g/Kg para as análises da parte aérea (Tabela 14) e radicular (ANEXO 4) das mudas tratadas com H-NC contendo ZnSO_4 quando comparado com o controle. No entanto, por meio de tratamento estatístico percebe-se que esta redução não é estatisticamente significativa. Segundo Navroski (2013), o Mg é absorvido pela planta em menor quantidade que o Ca e vários íons podem competir com a absorção do Mg, como K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} e Mn^{+2} . Deste modo, quanto maior disponibilidade de Ca^{+2} , K^+ e Mn^{+2} , menor é a absorção de Mg pela planta, fato este observado neste trabalho. É importante ressaltar que, mesmo o Mg apresentando esta pequena redução, os valores do teor deste nutriente nas mudas tratadas com H-NC estão bem próximo do tratamento controle. Por meio dos tratamentos estatísticos foi possível observar que esta redução não é estatisticamente significativa, indicando assim que a presença do H-NC contendo ZnSO_4 não prejudicou a disponibilidade desse nutriente em específico quando comparado como o controle.

Entretanto para o elemento Zn, analisado na parte radicular (ANEXO 4) nota-se que o teor deste nutriente apresenta superioridade de aproximadamente 11,6 % nas mudas cultivadas com H-NC contendo ZnSO_4 . Este comportamento pode estar relacionado com o contato direto da raiz com o H-NC, já mencionado neste trabalho, aumentando assim a disponibilidade de Zn para a parte radicular

das mudas e a presença da nanoargila contribui para a liberação controlada deste micronutriente como relatado por Bortolin et al. (2016). Sendo que o curto período de transplântio das mudas de cafeeiro (60 dias) pode corroborar com o resultado do teor de zinco observado na parte aérea.

6.3.3.4 Aplicação de hidrogéis nanocompósito com 20 % de Clt-Na⁺ contendo sulfato de manganês (MnSO₄) adsorvido em sua estrutura no transplântio de mudas de cafeeiro em casa de vegetação

O manganês é considerado um micronutriente fundamental na ativação enzimática (descarboxilase, desidrogenase e oxidase), contribuindo no processo de fotossíntese, respiração e assimilação de nitrogênio. Sendo que, a deficiência deste micronutriente pode prejudicar o crescimento das plantas (AKALIN, PULAT, 2019). Deste modo, a adição de H-NC contendo MnSO₄ no transplântio de mudas de cafeeiro tem como finalidade contribuir para a disponibilidade deste micronutriente no desenvolvimento das mudas. A Tabela 15 apresenta os resultados das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos contendo H-NC com MnSO₄.

Tabela 15: Análise das variáveis vegetativas das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias, cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO₄).

	Variáveis Vegetativas										
	MFA (g)	MFR (g)	MFT (g)	MSA (g)	MSR (g)	MST (g)	TR (cm)	APA (cm)	DC (cm)	AT (cm)	IQD
Solo/ MnSO₄	28,14 ^a	3,37 ^b	34,31 ^b	6,68 ^a	1,43 ^a	8,11 ^a	20,5 ^b	4,8 ^a	1,51 ^a	43,5 ^a	0,91 ^a
Solo + H-NC/ MnSO₄	36,89 ^a	15,44 ^a	52,33 ^a	9,69 ^a	2,66 ^a	12,35 ^a	24,8 ^a	11,7 ^a	1,95 ^a	51,1 ^a	1,28 ^a
DMS (5 %)	12,96	1,43	9,57	4,05	2,24	6,09	1,8	8,1	0,85	10,1	0,90
Média Geral	32,51	9,40	43,32	8,18	2,04	10,23	22,6	8,3	1,73	47,3	1,10
CV (%)	17,58	6,72	9,75	21,86	48,31	26,27	3,6	43,1	21,76	9,4	36,10

Massa fresca da parte aérea (MFA), massa fresca da raiz (MFR), massa fresca total (MFT); massa seca da parte aérea (MSA), massa seca da raiz (MSR), massa seca total (MST), tamanho da raiz (TR), altura da parte aérea (APA), diâmetro do caule (DC), altura total (AT) e índice de qualidade de Dickson (IQD).

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

Fonte: Próprio autor

Nota-se a partir da Tabela 15 que a adição do H-NC contendo MnSO_4 no transplântio das mudas contribui para um rendimento significativo para todas as variáveis analisadas em relação ao controle. É possível que esses resultados estejam diretamente relacionados com as alterações nas propriedades do solo causada pelo H-NC e descritas no item 6.2. Pode-se verificar ainda, um comportamento mais expressivo no rendimento das variáveis TR, MFR e MFT nos tratamentos contendo H-NC com MnSO_4 em relação ao controle, com valores de aproximadamente 24,8 cm, 15,4 g e 52,3 g para o H-NC contendo MnSO_4 e para o controle 20,5 cm, 3,3 g e 34,3 g, respectivamente. Tais variáveis podem estar correlacionadas com a disponibilidade água e de Mn mais controlado, devido à presença dos H-NC como relatados nos trabalhos descritos por Bortolin et al. (2016) e Junior (2019). É importante destacar também que a presença do Mn auxilia no rendimento de tais variáveis. Pois, segundo Akalin e Pulat (2019), o Mn promove o crescimento de células radiculares e a resistência a multiplicação de patógenos radiculares, favorecendo assim o desenvolvimento radicular.

Diversos trabalhos na literatura relatam que a adição de hidrogel em um determinado cultivo contribui para o rendimento de diversas variáveis. Segundo Konzen et al. (2017), a aplicação de hidrogel no substrato para o cultivo de mudas de *Minosa scabrella* melhorou o desempenho das variáveis de crescimento, biomassa das mudas e IQD. Resultados estes também observados no presente trabalho. De acordo com Nayan et al. (2018), a utilização de hidrogel superabsorvente sintetizado a base de quitosana e PVA com fertilizante incorporado ao solo para determinar o crescimento de quiabo contribuiu para o rendimento positivo com relação à altura e massa fresca das mudas devido a sua capacidade de retenção de água e disponibilidade de nutrientes para o meio de cultivo.

Olszewski, Holmes, Young (2010) avaliaram o crescimento de stonecrop em substrato modificado com fertilizante e hidrogel. Os autores descrevem que a incorporação do hidrogel ao substrato aumenta a MSA e o crescimento das mudas. Tais comportamentos estão interligados com a capacidade de retenção de água, disponibilidade de fertilizante, porosidade e redução da evapotranspiração do meio com a presença do hidrogel. Sarmah e Karak (2020)

relatam que a adição de hidrogel contendo ureia no meio de cultivo proporciona efeitos positivos nas propriedades físicas e químicas do solo. Além de melhorar o crescimento das plantas, comprimento de brotação e a germinação de sementes. Foi observado também de maneira significativa os efeitos da ureia na planta, podendo assim ser aplicados como transportador de nutrientes para a plantas. Portanto, fica evidente que a aplicação de hidrogel e nutrientes para a planta contribui para o aumento de diversas variáveis vegetativas.

6.3.3.4.1 Determinação dos teores de nutrientes da parte aérea (caule e folhas) das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos após 60 dias contendo hidrogel nanocompósito com MnSO_4

As análises de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantadas em vasos, cultivadas com H-NC contendo MnSO_4 adsorvido em sua matriz e MnSO_4 incorporado ao solo (controle) estão indicadas na Tabela 16. Nota-se que o teor de Mn na parte aérea das mudas de cafeeiro cultivadas com H-NC contendo MnSO_4 foi de 224,3 mg/kg e para o tratamento controle 155,3 mg/kg. Portanto fica evidente que a presença do hidrogel contribui para o incremento de Mn na parte aérea das mudas. Mikkelsen (1995) também registou um aumento no acúmulo de Mn na parte aérea da cultura de soja cultivada em casa de vegetação quando incorporado no meio de cultivo o hidrogel e sulfato de manganês.

Além da presença do H-NC, que favorece para a disponibilidade de Mn para a planta, os baixos teores de Fe e K observados na Tabela 16 também contribui para o aumento do micronutriente Mn na parte aérea. Entretanto, no Anexo 5 referentes aos teores de macro e micronutrientes da parte radicular, observa-se um acréscimo nos teores de K e Ca nas mudas cultivada com H-NC contendo MnSO_4 , evidenciando assim uma redução de Mn de aproximadamente 7,5 mg/g em relação ao tratamento controle. Porém esta redução não difere estatisticamente pelo teste de Tukey. Segundo Navroski (2013) os elementos Ca, Mg, Fe e K competem com o manganês na absorção de nutrientes pela planta.

Navroski (2013) ainda relata que o manganês é um dos mais abundantes micronutrientes nos tecidos vegetais, sendo o teor de manganês considerado adequado para as mudas de Eucalipto de 300 – 500 g/kg. E segundo Mendonça

(2009), o teor de Mn nas folhas de cafeeiro pode variar de 50 – 210 mg/kg e o acúmulo em uma planta de cafeeiro com 6 anos pode atingir um total de 550 mg/planta. Akalin e Pulat (2019) relatam que a concentração adequada de Mn para o crescimento das plantas varia entre 20 – 200 mg/kg, enquanto que acima de 1000 mg/kg é considerado um nível de toxicidade para a planta. Portanto, fica evidente que o teor de Mn encontrado na parte aérea das mudas de cafeeiro (224,3 mg/kg) se encontra próximo dos teores relatados na literatura.

Tabela 16: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte aérea das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO_4).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/kg)	<i>Cu</i> (mg/kg)	<i>Fe</i> (mg/kg)	<i>Mn</i> (mg/kg)	<i>Zn</i> (mg/kg)
Solo/ MnSO_4	21,07 ^b	2,91 ^a	21,33 ^a	7,94 ^a	2,10 ^a	1,38 ^a	69,0 ^b	1,5 ^a	376,0 ^a	155,3 ^b	29,3 ^a
Solo + H-NC/ MnSO_4	27,62 ^a	4,10 ^a	19,34 ^b	8,71 ^a	2,15 ^a	1,39 ^a	143,3 ^a	2,3 ^a	278,6 ^b	224,3 ^a	28,5 ^a
DMS (5 %)	3,99	1,68	1,62	1,44	0,65	0,43	16,0	1,2	90,1	14,7	7,7
Média Geral	24,34	3,50	20,34	8,33	2,13	1,38	106,1	1,9	327,3	189,8	28,9
CV (%)	7,24	21,16	3,52	7,66	13,61	13,73	6,6	28,2	12,1	3,4	11,8

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

Fonte: Próprio autor

Observa-se também que o teor de Fe das mudas de cafeeiro tratadas com H-NC contendo MnSO_4 diminuem em aproximadamente 97,4 mg/g (parte aérea) (Tabela 16) e 142 mg/g (parte radicular) (ANEXO 5). Resultados estes com diferenças estatísticas para a parte aérea, enquanto que para a parte radicular esta redução não é estatisticamente significativa pelo teste de Tukey. Este comportamento pode estar relacionado com o que Prado (2008) descreve, em que a absorção de Fe pela planta pode ser inibida por competição iônica, principalmente pelas elevadas concentrações de P, Mn e Zn, elementos estes que apresentam consideráveis acréscimos, tanto na parte aérea como radicular

quando tratados com H-NC contendo MnSO_4 . Sendo assim, capazes de reduzir o teor de Fe nas mudas de cafeeiro.

O teor de K na parte aérea das mudas de cafeeiro demonstra um decréscimo estatisticamente significativo de 1,99 g/Kg em relação as mudas do tratamento controle. Entretanto no Anexo 5 (teores de macro e micronutrientes da parte radicular) verifica-se um aumento considerável no teor de K nas mudas tratadas com H-NC contendo MnSO_4 .

Nota-se ainda na Tabela 16 e no Anexo 5 um aumento para os demais nutrientes analisados com a incorporação de H-NC contendo MnSO_4 no meio de cultivo das mudas de cafeeiro quando comparado com o tratamento controle. Diversos trabalhos na literatura descrevem comportamentos positivos de disponibilidade e aproveitamento de nutrientes pela planta quando cultivadas na presença de hidrogel. Segundo Ritonga et al. (2019), a adição de hidrogel e fertilizante NPK no cultivo de soja contribuem para o aumento dos teores de potássio em todas as plantas analisadas. Baker-Abou et al. (2020) descrevem que o hidrogel incorporado no meio de cultivo auxilia nas propriedades do solo, reduz a lixiviação de nutrientes favorecendo assim, a disponibilidade do mesmo no meio de cultivo. Portanto a presença do H-NC contendo MnSO_4 contribui para aumentar a disponibilidade de nutrientes, de modo que os teores de nutrientes aumentem nas mudas de cafeeiro tanto na parte aérea como no sistema radicular.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1 Conclusões

Os estudos relacionados a aplicação de H-NC para agricultura foram alcançados com sucesso. A análise do grau de intumescimento em diferentes valores de pH permitiu concluir que a hidrofiliabilidade desses materiais podem ser controladas pelo pH e concentração de nanoargila. Observou-se também que os parâmetros cinéticos demonstraram um comportamento preferencialmente de transporte anômalo ou não-Fickiano.

A análise do grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo é influenciada pela concentração de nanoargila Clt-Na⁺ e pelos íons multivalentes presentes na solução de solo.

A partir do ciclo de intumescimento e secagem dos hidrogéis em pH 6, constatou-se que o aumento dos ciclos diminuiu gradativamente a capacidade de absorção de água das matrizes. A presença da nanoargila não provocou redução tão expressiva no ciclo de intumescimento e secagem quando comparado com o hidrogel sem nanoargila Clt-Na⁺, demonstrando que esses materiais testados são promissores para serem usados na agricultura.

A adição de hidrogéis nanocompósitos no solo evidenciou um comportamento de tamponamento, ajustando o pH do meio próximo do pH aceitável para o cultivo.

A capacidade de retenção de água no solo contendo hidrogéis nanocompósitos em temperatura ambiente e placa de pressão de Richard apresentaram resultados positivos de retenção de água, independentemente do tipo de material aplicado, demonstrando ser um excelente material para retenção e disponibilidade de água por um longo período de tempo. Embora a eficiência da capacidade de retenção de água diminuiu com o número de ciclos, a presença dos hidrogéis proporcionaram um rendimento de retenção de água de aproximadamente 4 dias maior que o controle no último ciclo de análise.

A presença de 10 % e 20 % de nanoargila cloisita-Na⁺ nos nanocompósitos aumentou a porosidade para 44,5 % e 43,7 %, além de melhorar a densidade em 1,43 g/cm³ e 1,45 g/cm³, respectivamente. O que demonstra a aplicabilidade destes no cultivo de plantas.

Com relação aos resultados das aplicações de hidrogéis no transplante mudas observou-se que para a primeira aplicação a melhor dosagem foi de 3 g de hidrogel. Em relação a segunda aplicação, o H-NC contendo 20 % de Clt-Na⁺ apresentou os melhores resultados de variáveis vegetativas e dos teores nutricionais nas mudas. Na terceira aplicação, ou seja, H-NC adsorvido com micronutriente, o H-NC contendo MnSO₄ foi o material que apresentou os melhores resultados sendo mais expressivos em relação ao teste com CuSO₄ e ZnSO₄. Além de contribuir para o aumento do teor de Mn na parte aérea das mudas transplantadas.

Os hidrogéis estudados nesta tese tem grande potencial para serem aplicados na agricultura como condicionador de solo e para o fornecimento mais eficiente de micronutrientes para o transplante de mudas de café. No entanto, mais análises devem ser efetuadas para confirmar o potencial destas matrizes como condicionadores de solo e aditivos para potencializar a disponibilidade de nutrientes para o cultivo de café.

7.2 Perspectivas futuras

Estudar os possíveis pontos de interações entre os H-NC e os diferentes tipos de micronutrientes utilizados;

Incorporar os diferentes nutrientes de plantas nos H-NC e analisar o comportamento de liberação controlada dos mesmos;

Testar a duração do efeito do hidrogel nanocompósito por um período de tempo prolongado, sem necessidade de reposição/reaplicação, e também com relação a taxa de mortalidade das mudas e no estresse hídrico das mesmas;

Avaliar os efeitos deste material em diferentes culturas e tipos de solos;

Analisar o tempo de degradação no solo e toxicidade nas plantas quando cultivadas com hidrogel nanocompósito.

8 IMPACTOS E RELEVÂNCIA ECONÔMICOS E SOCIAL

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a aplicação deste material na agricultura pode promover consideráveis reduções do custo de cultivo, por meio da otimização da frequência de irrigações e do uso de insumos agrícolas. Pois quando aplicado de maneira correta, o mesmo pode reduzir de forma significativa a exploração dos recursos naturais, devido a sua capacidade de retenção e disponibilidade de água, bem como, o número de aplicação e quantidade de insumos agrícolas utilizados no desenvolvimento e produção das mudas, em virtude de sua característica de disponibilidade e liberação lenta.

Além disso, nota-se que o presente material contribui positivamente quando o assunto é meio ambiente e sociedade, uma vez que tem a capacidade de minimizar a contaminação dos insumos agrícolas por lixiviação e escoamento nos corpos hídricos e lençóis freáticos, e ainda a presença exacerbada de

insumos agrícolas que quando encontrados na água podem desencadear prejuízos imensuráveis a saúde humana. A propriedade de liberação lenta deste material contribui ainda na diminuição da perda de insumos por evaporação, o que certamente acarretará em um menor contato do produtor com estes defensivos.

Em relação a formação de recursos humanos, a tese proporcionou o avanço destes estudos agronômicos neste grupo de pesquisa, além de formar um doutorando que pode transferir estes conhecimentos para a sociedade brasileira. Portanto o material desenvolvido e aplicado neste trabalho tem como consequência notáveis relevâncias ambientais, sociais e econômicas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDI-KOUPAI, J.; SOHRAB, F.; SWARBRICK, G. Evaluation of hydrogels application on soil water retention characteristics. **Journal of Plant Nutrition**. v. 31, p. 317-331, 2008.

ABOBATTA, W. Impacto f hydrogel Polymer in agricultural sector. **Advances in Agriculture and Environmental Science**. v. 2, p. 59-64, 2018.

ABRISHAM, E. S.; JAFARI, M.; TAVILI, A.; RABII, A.; CHAHOKI, M. A. Z.; ZARE, S.; EGAN, T.; YAZDANSHENAS, H.; GHASEMIAN, D.; TAHMOURES, M. Effects of a super absorbent Polymer on soil properties and plant growth for use in land reclamation. **Arid Land Research and Management**. v. 32, p. 407-420, 2018.

AHMED, E. M.; ZAHRAN, M. A. H.; AGGOR, F. S.; ABD ELHADY, S. A.; NADA, S. S. Synthesis and swelling characterization of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel and their application in agricultural field. **International Journal of Chem Tech Research**. v. 9, p. 270-281, 2016.

ANDRADE, S. A. L.; SILVEIRA, A. P. D.; MAZZAFERA, P. Arbuscular mycorrhiza alters metal uptake and the physiological response of *Coffea arabica* seedlings to increasing Zn and Cu concentrations in soil. **Science of the Total Environment**. v. 408, p. 5381-5391, 2010.

AKALIN, G. O.; PULAT, M. Preparation and characterization of k-carrageenan hydrogel for controlled release of copper and manganese micronutrientes. **Polymer Bulletin**. v. 77, p. 1359-1375, 2020.

ALBUQUERQUE, G. H. S. "Hidrogel de acrilamida e acrilato para estratégias de recuperação de um argissolo em processo de degradação". **Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**. p. 126, 2019.

AOUADA, F. A. "Síntese e caracterização de hidrogéis poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas". **Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química**. p. 141, 2009.

AYER, D. K.; ARYAL, S.; ADHIKARI, K. R.; DHAKAL, K.; SHARMA, A. Effect of soil conditioner on carrot growth and soil fertility status. **Journal of Nepal Agricultural Research Council**. v. 5, p. 96-100, 2019.

AZEVEDO, J. M. G.; REIS, E. F.; TOMAZ, M. A.; GARCIA, G. O.; NOGUEIRA, N. O.; DARDENGO, M. C. J. D. Índices de qualidade e crescimento de mudas de café Conilon sob irrigação e hidrorretentor. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. v. 9, p. 432-439, 2014.

AZEVEDO, J. M. G. "Produção de mudas de cafeeiros sob efeitos de lâminas de irrigação, hidrorretentor e recipientes". **Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal**. p. 87, 2012.

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

BAI, W.; ZHANG, H.; LIU, B.; WU, Y.; SONG, J. Effects of super-absorbent polymers on the physical and chemical properties of soil following different wetting and drying cycles. **Soil Use Manage**. v. 26, p. 253-260, 2010.

BAKER-ABOU, N.; OUIS, M.; ELADL-ABD, M.; IBRAHIM, M. M. Transformation of lignocellulosic biomass to cellulose-based hydrogel and agriglass to improve beans yield. **Waste and Biomass Valorization**. v. 11, p. 3537-3551, 2020.

BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Polysaccharide-based nanocomposite hydrogels with zeolite: evaluation of the sorption process of pesticide paraquat. *Química Nova*, p. 380-385, 2018.

BASUKI, K. T.; SWANTOMO, D.; SIGIT; SANYOTO, N. T. Characterization of chitosan-acrylamide hydrogels as soil conditioner. **Advanced Materials Research**. v. 1112, p. 414-417, 2015.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; de MOURA, M. R.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 123, p. 2291-2298, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 61, p. 7431-7439, 2013.

BORTOLIN, A.; SERAFIM, A. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Macro-and micronutrient simultaneous slow release from highly swellable

nanocomposite hydrogels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 64, p. 3133-3140, 2016.

BUCHMANN, C.; BENTS, J.; SCHAUMANN, G. E. Intrinsic and model Polymer hydrogel-induced soil structural stability of a silty sand soil as affected by soil moisture dynamics. **Soil and Tillage Research**. v. 154, p. 22-33, 2015.

CAACAVO, D. An overview on the mathematical modeling of hydrogels' behavior for drug delivery systems. **International Journal of Pharmaceutics**. vol. 560, p. 175-190, 2019.

CANEVAROLO Jr. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed., Artliber, p. 282, 2006.

CARVALHO, V. L.; CUNHA, R. L.; CARVALHO, J. P. F. Benefícios do cobre na agricultura. **EPAMIG, Belo Horizonte (Circular Técnica)**. v. 3, 2007.

CAIRES, E. F.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Correção da acidez do solo, crescimento radicular e nutrição de milho de acordo com a calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, p. 1011-1022, 2002.

CARMO, D. L.; NANNETTI, D. C.; LACERDA, T. M.; NANNETTI, A. N.; SANTO, D. J. do S. Micronutrientes em solo e folha de cafeeiro sob sistema agroflorestal no sul de minas gerais. **Coffee Science**. v. 7, p. 76-83, 2012.

CARVALHO, J. de A.; AQUINO, R. F.; MESQUITA, G. L.; REZENDE, F. C.; PEREIRA, G. M. Nota técnica: Utilização de polímero hidrorretentor no plantio de mudas de cafeeiro. **Revista Engenharia na Agricultura**. v. 19, p. 164-171, 2011.

CASTRO, A. M. C.; MAIA, G. M.; SOUZA, J. A.; MANFIO, F. L. A. Crescimento inicial de cafeeiro com uso de polímero hidrorretentor e diferentes intervalos de rega. **Coffee Science**. v. 9, p. 465-471, 2014.

CHAUDHURI, S. D.; MANDAL, A.; DEY, A.; CHAKRABARTY, D. Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel. **Applied Clay Science**. v. 185, 2020.

CHOUDHARY, M. I.; AL-OMRAN, A. M.; SHALABY, A. A.; Physical properties of Sandy soil affected by soil conditioners under wetting and drying cycles. **Agricultural Science**. v. 2, p. 69-74. 1998.

CHAUHAN, D.; AFREEN, S.; TALREJA, N.; ASHFAQ, M. Multifunctional copper polymer-based nanocomposite for environmental and agricultural applications. **Multifunctional Hybrid Nanomaterials for Sustainable Agri-Food and Ecosystems**. Chapter 8, p. 189-211, 2020.

CILLI, S. L.; SILVA, H. C.; FILHO, A. W.; de MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Otimização de metodologia de obtenção de pastas cimentícias contendo

hidrogéis. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**. v. 2, p. 1-9, 2019.

CINTRA, A. C. de O. “Amostragem de folhas em cafeeiro par fins de diagnose do estado nutricional”. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do solo)**. p. 46, 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). Acompanhamento da safra brasileira de café. **Safra de 2019-Terceiro Levantamento**. v. 5, p. 1-48, 2019.

DICKSON, A.; LEAF, A. L.; HOSNER, J. F. Quality appraisal of white spruce and White pine seedling stock in nurseries. *The Forest Chronicle*, Mattawa, v. 36, n. 1, p. 10-13, 1960.

ELBARBARY, A. M.; EL-REHIM, H. A. A.; EL-SAWY, N. M.; HEGAZY, E. A.; SOLIMAN, E. A. Radiation induced crosslinking of polyacrylamide incorporated low molecular weights natural polymers for possible use in the agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 176, p. 19-28, 2017.

EL-REHIM, H. A. Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 101, p. 3572-3580, 2006.

FAGUNDES, M. C.; CRUZ, M. D.; CARVALHO, R. P.; OLIVEIRA, J.; SOARES, B. C.; Polímero hidroabsorvente na redução de nutrientes lixiviados durante a produção de mudas de maracujazeiro-amarelo. **Revista Caatinga**. v. 28, p. 121-129, 2015.

FELIPPE, D. NAVROSKI, M. C. SAMPIETRO, J. A. FRIGOTTO, T. ALBUQUERQUE, J. A.; MOTA, C. S.; PEREIRA, M. O. Efeito do hidrogel no crescimento de mudas de *Eucalyptus benthamii* submetidas a diferentes frequências de irrigação. **Floresta**. v. 46, p. 215-225, 2016.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FERNANDES A. C. O. Hidrogel e retenção de água em dois solos cultivados com feijão-caupi e girassol”. **Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**. p. 55, 2016.

FERNANDES, R. da S.; TANAKA, F. N.; MOURA, M. R. de.; AOUADA, F. A. Development of alginate/starch-based hydrogels crosslinked with different ions: Hydrophilic, kinetic and spectroscopic properties. **Materials Today Communications**. v. 21, 2019.

FERNANDES, R. da S.; de MOURA, M. R.; GLENN, G. M.; AOUADA, F. A. Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca²⁺ alginate/clay

nanocomposite hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids**. v. 265, p. 327-336, 2018.

FERNANDES, E. R. P. "Hidrogel e Turno de rega no crescimento inicial de eucalipto". **Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal**. p. 46, 2010.

FREITAS, J.S. "Fotodegradação de hidrogel de poliacrilamida na presença de íons para o uso na agricultura". **Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas**. p 79, 2016.

FLANNERY, R. L.; BUSSCHER, W. J. Use of a synthetic polymer in potting soils to improve water holding capacity soil see plant. **Communication in Soil Science Plant**, v.13, p.103-111, 1982.

GARCIA, J. A. F. Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat. **UNESP- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação Ciência dos Materiais**. p.136, 2018.

GARCIA, J. A.F.; de MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Efeito do pH, espécie e concentração iônica na absorção de água de hidrogéis bionanocompósitos constituídos de CMC/PAAM/LAPONITA RDS. **Química Nova**. v. 42, p. 831-837, 2019.

GHAREKHANI, H.; OLAD, A.; HOSSEINZADEH, F. Iron/NPK agrochemical formulation from superabsorbent nanocomposite based on maize bran and montmorillonite with functions of water uptake and slow-release fertilizer. **New Journal of Chemistry**. v. 42, p. 13899-13914, 2018.

GHAREKHANI, H.; OLAD, A.; MIRMOHSENI, A.; BYBORDI, A. Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies. **Carbohydrate Polymers**. v. 168, p. 1-13, 2017.

GHOBASHY, M. M.; EL-DAMHOUGY, B. K.; NADY, N.; EL-WAHAB, H. A.; NASER, A. M.; ABDELHAI, F. Radiation crosslinking of modifying super absorbent (polyacrylamide/Gelatin) hydrogel as fertilizers carrier and soil conditioner. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 26, p. 3981-3994, 2018.

GLOWINSKA, A.; TROCHIMCZUK, A. W.; JAKUBIAK-MARCINKOWSKA, A. Novel acrylate/organophosphorus-based hydrogels for agricultural applications. New outlook and innovative concept for the use of 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate as a multi-purpose monomer. **European Polymer Journal**. v. 110, p. 202-210, 2019.

GÓMEZ, H. G.; GODINA, F. R.; ORTIZ, H. O.; MENDOZA, A. B.; TORRES, V. R.; la FUENTE, M. C. D. Use of chitosan-PVA hydrogels with copper

nanoparticles to Improve the growth of grafted watermelon. **Molecules**. v. 22, 2017.

GUILHERME, M. R.; AOUADA, F. A.; FAJARDO, A. R.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; DAVI, M. F. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**. v. 72, p. 365-385, 2015.

GUPTA, H. Role of nanocomposites in agriculture. **Nano Hybrids and Composites**. v. 20, p. 81-89, 2018.

HAKIM, S.; DAROUNKOLA, M. R. R.; TALARI, H.; BARGHEMADI, M.; PARVAZINIA, M. Fabrication of PVA/nanoclay hydrogel nanocomposites and their microstructural effect on the release behavior of a potassium phosphate fertilizer. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 27, p. 2925-2932, 2019.

HEDERSON, J. C.; HENSLEY, D. L. Efficacy of a hydrophilic gel as a transplant aid. **Horticulture Science**, v.21, p.991-992, 1986.

HEISE, K.; KIRSTEN, M.; SCHNEIDER, Y.; JAROS, D.; KELLER, H.; ROHM, H.; KALBITZ, K.; FISCHER, S. From Agricultural byproducts to value-added materials: Wheat straw-based hydrogels as soil conditioners. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 7, p. 8604-8612, 2019.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H.; MALDONADO-JUÁRES, A.; MENDOZA-BENAVIDES, A.; ORTIZ-ORTEGA, H.; PLIEGO-CADENAS, G.; ASPEYTIA-SÁNCHEZ, D.; MORALES-GONZÁLEZ, S. Chitosan-PVA and copper nanoparticles improve growth and overexpress the SOD and JÁ genes in tomato plants under salt stress. **Agronomy**. v. 8, 2018.

HUSSIEN, R. A.; DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; EL-SEDFY, O. F.; EL-HAMID, A. R. A.; RASHAD, R. T. Studying some hydro-physical properties of two soils amended with kaolinite-modified cross-linked poly-acrylamides. **Catena**. v. 92, p. 172-178, 2012.

HUSSON, H. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. **Plant and Soil**. v. 362, p. 389-417, 2013.

HUYNH, U. T. D.; CHAMBIN, O.; du POSET, A. M.; ASSIFAOU, A. Insights into gelation kinetics and gel front migration in cation-induced polysaccharide hydrogels by viscoelastic and turbidity measurements: Effect of the nature of divalent cations. **Carbohydrate Polymers**. v. 190, p. 121-128, 2018.

IBRAHIM, S.; NAWWAR, G. A. M.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 203-210, 2016.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Relatório sobre o mercado de café**, 2018

JORGE, M. H. A.; MELO, R. A. de C.; SILVA, J.; BUTRUILLE, N. M. dos S.; OLIVEIRA, C. R.; BORGES, S. R. dos S. Uso de hidrogel nanocompósito na produção de mudas de tomate e pimentão. **Circular Técnica-Embrapa**. v.167, p. 1-24, 2019.

JUNIOR, C. R. F. “Desenvolvimento e aplicação de diferentes nanocompósitos híbridos em sistemas de adsorção e dessorção de pesticidas paraquat”. **UNESP-Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação Ciência dos Materiais**. p. 130, 2019.

JUNIOR, C. R. F.; FERNANDES, R. S.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. On the preparation and physicochemical properties of pH-responsive hydrogel nanocomposite based on poly (acid methacrylic)/laponite RDS. **Materials Today Communications**. v. 23, 2020.

JUAN, M. M. U.; VICIANA, M. M. S.; AMATE, M. D. U. Evaluation of nitrate-controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel. **Reactive and Functional Polymers**. v. 141, p. 82-90, 2019.

KALALEH, H-A.; ATASSI, Y. Up-scalable synthesis of high porous superabsorbent Polymer via alkaline hydrolysis of acrylamide using microwave irradiation: Application in agriculture. **Journal of Materials and Environmental Sciences**. v. 9, p. 955-963, 2018.

KHUSHBU; WARKAR, S. G.; KUMAR, A. Synthesis and assessment of carboxymethyl tamarind kernel gum based novel superabsorbent hydrogels for agricultural applications. **Polymer**. v. 182, 2019.

KIRAN; TIWARI, R.; KRISHNAMOORTHY, S.; KUMAR, K. Synthesis of cross-linker devoid novel hydrogels: Swelling behaviour and controlled urea release studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, 2019.

KIRTI, S.; MANJIAH, K. M.; DATTA, S. C.; BISWAS, D. R.; ARTI, B.; BANDYOPADHYAY, K. K.; RITU. Mitigating nitrous oxide emission using nanoclay-polymer composites in rice-wheat cropping system. **Archives of Agronomy and Soil Science**. 2020.

KONZEN, E. R.; NAVROSKI, M. C.; FRIEDERICH, G.; FERRARI, L. H.; PEREIRA, M. de O.; FELIPPE, D. The use of hydrogel combined with appropriate substrate and fertilizer improve quality and growth performance of *Mimosa scabrella* Benth. Seedlings. **Cerne**. v. 23, p. 473-482, 2017.

KUMAR, R.; YADAV, S.; SINGH, V.; KUMAR, M.; KUMAR, M. Hydrogel and its effect on soil moisture status and plant growth: A review. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**. v. 9, p. 1746-1753, 2020.

LIAO, R.; WU, W.; REN, S.; YANG, P. Effects of superabsorbent polymers on the hydraulic parameters and water retention properties of soil. **Journal of Nanomaterials**. v.2016, p. 1-11, 2016.

LIMA, A. P. D. “Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos superabsorventes a base de poliacrilamida e vermiculita”. **Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica**. p. 95, 2008.

LIN, C. C.; METTERS, A. T. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**. vol. 58, p. 12-13, 2006.

LI, P.; KIN, N. H.; SIDDARAMAIAH; LEE, J. H. Swelling behavior of polyacrylamide/laponite clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property. **Composites Part B: Engineering**. v. 40, p. 275-283, 2009.

LIU, C.; LEI, F.; LI, P.; JIANG, J.; WANG. K.; Borax crosslinked fenugreek galactomannan hydrogel as potential water-retaining agent in agriculture. **Carbohydrate Polymers**. v. 236, 2020.

LIU, J.; WANG, Q.; WANG, A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. **Carbohydrate Polymers**. v. 70, p. 166-173, 2007.

MALAVOLTA, E. “**Calagem**” in **Nutrição mineral e adubação do cafeeiro**, São Paulo – SP: Editora Agronômica Ceres, p. 46-59, 1993.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1980. 251p.

MALAVOLTA, E., VITTI, G.C., OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2^a ed., Piracicaba: POTAFOS, p. 319, 1997.

MAMANN, A. T. W.; da SILVA, J. A. G.; SCREMIN, O. B.; MANTAI, R. D.; SCREMIN, A. H.; DORNELLES, E. F. Nitrogen efficiency in wheat yield the biopolymer hydrogel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 21, p. 697-702, 2017.

MA, M.; ZHONG, Y.; JIANG, X. Thermosensitive and pH-responsive tannin-containing hydroxypropyl chitin hydrogel with long-lasting antibacterial activity for wound healing. **Carbohydrate Polymers**. v. 236, 2020.

MARQUES, P. A. A.; CRIPA, M. A. M.; MARTINEZ, E. H. Hidrogel como substituto da irrigação complementar em viveiro telado de mudas de cafeeiro. **Ciência Rural**. v. 43, p. 1-7, 2013.

MATIELLO, J. B.; SANTINATO, R.; GARCIA, A. W. R.; ALMEIDA, S. R. “**Cultura de café no Brasil-Manual de recomendações**” Varginha – MG: Fundação Procafé, 7^o ed., 2015.

MAZLOOM, N.; KHORASSANI, R.; ZOHURY, G. H.; EMAMI, H.; WHALEN, J. Lignin-based hydrogel alleviates drought stress in maize. **Environmental and Experimental Botany**. v. 175, 2020.

MELO, B.; ZAGO, R.; SANTOS, C. M.; MENDONÇA, F. C.; SANTOS, V. L. M.; TEODORO, R. E. F. Uso do polímero hidroabsorvente Terracottem® e da frequência de irrigação na produção de mudas de cafeeiro em tubetes. **Revista Ceres**. v. 52, p. 13-22, 2005.

MELO, R. A. C.; JORGE, M. H. A.; BORTOLIN, A.; BOITEUX, L. S.; OLIVEIRA, C. R.; MARCONCINI, J. M. Growth of tomato seedlings in substrates containing a nanocomposite hydrogel with calcium montmorillonite (NC-MMt). **Horticultura Brasileira**. v. 37, p. 199-203, 2019.

MENDONÇA, G. P. “Normas do dris e avaliação nutricional do cafeeiro (*coffea arabica* L.) na microrregião do Caparaó-ES”. **Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em produção vegetal**. p. 96, 2009.

MESQUITA, C. M.; REZENDE, J. E.; CARVALHO, J. S.; JÚNIOR, M. A. F.; MORAES, N. C.; DIAS, P. T.; CARVALHO, R. M.; ARAÚJO, W. G.; Manual do café: manejo de cafezais em produção. **Belo Horizonte: EMATER-MG**. p. 72, 2016.

MIKKELSEN, R. L. Using hydrophilic polymers to improve uptake of manganese fertilizers by soybeans. **Fertilizer Research**. v. 41, p. 87-92, 1995.

MIKULA, K.; IZYDORCZYK, G.; SKRZYPCZAK, D.; MIRONIUK, M.; MOUSTAKAS, K.; WITEK-KROWIAK, A.; CHOJNACKA, K. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review. **Science of The Total Environment**. v. 712, 2020.

MIRKOVIC, I.; NIKOLIC, M. S.; OSTOJIC, S.; MALETASKIC, J.; PETROVIC, Z.; DJONLAGIC, J. Thermo-responsive hydrogels based on poly(N-isopropyl-acrylamide) and hyaluronic acid cross-linked with nanoclays. **Journal of the Serbian Chemical Society**. v. 8, p. 1-15, 2020.

MONTEIRO, M. M. “Efeito do hidrogel em plantios de mudas nativas do cerrado para recuperação de área degradada pela mineração no distrito federal”. **Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais**. p. 103, 2014.

MONTESANO, F. F.; PARENTE, A.; SANTAMARIA, P.; SANNINO, A.; SERIO, F. Biodegradable Superabsorbent hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**. v. 4, p. 451-458, 2015.

MOTAMEDI, E.; MOTESHAREZEDEH, B.; SHIRINFEKR, A.; SAMAR, S. M.; Synthesis and swelling behavior of environmentally friendly starch-based

superabsorbent hydrogels reinforced with natural char nano/micro particles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, 2020.

MOREIRA, A.; CARVALHO, J. de G.; MORAES, L. A. C.; SALVADOR, J. O. Efeito da relação cálcio e magnésio do corretivo sobre micronutrientes na alfafa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 35, p. 2051-2056, 2000.

NADA, W. M.; BLUMENSTEIN, O. Characterization and impact of newly synthesized superabsorbent hydrogel nanocomposite on water retention characteristics of Sandy soil and grass seedling growth. **International Journal of Soil Science**. v. 10, p. 153-165, 2015.

NAMAZI, H.; HASANI, M.; YADOLLAHI, M. Antibacterial oxidized starch//ZnO nanocomposite hydrogel: Synthesis and evaluation of its swelling behaviours in various pHs and salt solutions. **International Journal of biological macromolecules**. v. 126, p.578-584, 2019.

NARJARY, B.; AGGARWAL, P.; SINGH, A.; CHAKRABORTY, D.; SINGH, R. Water availability in different soils in relation to hydrogel application. **Geoderma**. v. 187, p. 187-188, 2012.

NARJARY, B.; AGGARWAL, P. Evaluation of soil physical quality under amendments and hydrogel applications in a soybean-wheat cropping system. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 45, p. 1167-1180, 2014.

NASCIMENTO, D. M., NUNES, Y. L.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; DE AZEREDO, H. M. C.; AOUADA, F. A.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. F.; DUFRESNE, A. Nanocellulose nanocomposite hydrogels: technological and environmental issues. **Green Chemistry**. v. 20, p. 2428-2448, 2018.

NASCIMENTO, D. W. S; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; AOUADA, F. A. Hybrid biodegradable hydrogels obtained from nanoclay and carboxymethylcellulose polysaccharide: hydrophilic, kinetic, spectroscopic and morphological properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. vol. 16, p. 1-7, 2016.

NAVROSKI, M. C. "Hidrogel como condicionador de substrato para produção de mudas de *Eucalyptus dunnii* Maiden". **Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal**. p. 224, 2013.

NAYAN, N. H. M.; HAMZAH, M. S. A.; TAHIR, A. A. M.; RAJALI, A. A. A.; MUSLIH, E. F.; MAZLAN, R. Development of polyvinyl alcohol/chitosan hydrogel loaded with fertilizer compound: Preparation, properties and effect on seed germination. **Journal of Science and Technology**. v. 10, p. 21-27, 2018.

NEETHU, T. M.; DUBEY, P. K.; KASWALA, A. R. Prospects and applications of hydrogel technology in agriculture. **International Journal of Current Microbiology and applied sciences**. v. 7, p. 3155-3162, 2018.

NETO, M. P. A. "Hidrogéis de poliacrilamida e bentonita: síntese, caracterização e aplicação na agricultura". **UFC – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica**. p. 131, 2010.

OLAD, A.; GHAREKHANI, H.; MIRMOHSENI, A.; BYBORDI, A. Superabsorbent nanocomposite based on maize bran with integration of water-retaining and slow-release NPK fertilizer. **Advances in Polymer Technology**. v. 37, p. 1682-1694, 2018.

OLAD, A.; POURKHIYABI, M.; GHAREKHANI, H.; DOUSTDAR, F. Semi-IPN superabsorbent nanocomposite based on sodium alginate and montmorillonite: Reaction parameters and swelling characteristics. **Carbohydrate Polymers**. v. 190, p. 295-306, 2018.

OLAD, A.; ZEBHI, H.; SALARI, D.; MIRMOHSENI, A.; TABAR, A. R. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. **Materials Science and Engineering: C**. v. 90, p. 333-340, 2018.

OLSZEWSKI, M. W.; HOLMES, M. H.; YOUNG, C. A. Assessment of physical properties and stonecrop growth in green roof substrates amended with compost and hydrogel. **American Society for Horticultural Science**. v. 20, p. 438-444, 2010.

PALACIO, D. A.; URBANO, B. F.; RIVAS, B. L. Polyelectrolyte nanocomposite hydrogels filled with cationic and anionic clays. **Carbohydrate Polymers**. v. 232, 2020.

PANDEY, P.; DE, N. Effect of chitosan based superabsorbent on water retention behaviour of soil and seedling growth of alfalfa (*Medicago sativa* L.). **Indian Journal of Ecology**. v. 44, p. 456-460, 2017.

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

PÉREZ, C. D. P.; POZZA, E. A.; POZZA, A. A. A.; ELMER, W. H.; PEREIRA, A. B.; GUIMARÃES, D. da S. G.; MONTEIRO, A. C. A.; de REZENDE, M. L. V. Boron, zinc and manganese suppress rust on coffee plants grown in a nutrient solution. **European Journal of Plant Pathology**. v. 156, p. 727-738, 2020.

PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J.; MARONICHE, G. A.; BORRAJO, M. P.; PEREYRA, M. A.; CREUS, C. M. A novel, green, low-cost chitosan-starch hydrogel as potential delivery system for plant growth-promoting bacteria. **Carbohydrate Polymers**. v. 202, p. 409-417, 2018.

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

PRADO, R. L. Nutrição de plantas. **São Paulo: Ed. Da UNESP**, p. 407, 2008.

PRASAD, T. N. V. K. V.; SUDHAKAR, P.; SREENIVASULU, Y.; LATHA, P.; MUNASWAMY, V.; REDDY, K. R.; SREEPRASAD, T. S.; SAJANLAD, P. R.; PRADEEP, T. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. **Journal of Plant Nutrition**. v. 35, p. 905-927, 2012.

POHLAN, H. A. J.; JANSSENS, M. J. J. Growth and production of coffee, in Soils, Plant Growth and Crop Production, **Ed. Willy H. Verheye, in Encyclopedia of Life Support Systems**. p. 30, 2010.

PONSUBHA, S.; JAISWAL, A. K. Effect of interpolymer complex formation between chondroitin sulfate and chitosan-gelatin hydrogel on physico-chemical and rheological properties. **Carbohydrate Polymers**. v. 238, 2020.

RAJAKUMAR, R.; SANKAR, J. S. Hydrogel: Novel soil conditioner and safer delivery vehicle for fertilizers and agrochemicals – A review. **International Journal of Applied and Pure Science and Agriculture**. v. 2, p. 163-172, 2016.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; REYHANITABAR, A. Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties. **Polymer Bulletin**. v. 72, p. 2667-2684, 2015.

RENA, A. B.; FÁVARO, J. R. A. Nutrição do cafeeiro via folha. **Café-Produtividade, Qualidade e Sustentabilidade**. v.1, p.149-208, 2000.

RESENDE, T. B. “Polímero hidrorretentor em cafeeiros jovens cultivados em diferentes níveis de irrigação”. **Universidade Federal de Lavra, Programa de Pós-Graduação em Agronomia/Fitotecnia**. p. 59, 2016.

RITONGA, H.; NURFADILLAH, A.; REMBON, F. S.; RAMADHAN, L. O. A. N.; NURDIN, M. Preparation of Chitosan-EDTA hydrogel as foil conditioner for soybean plant (*Glycine max*). **Groundwater for sustainable Development**. v. 9, 2019.

ROSSI, L.; FEDENIA, L. N.; SHARIFAN, H.; MA, X.; LEONARDO, LOMBARDINI, L. Effects of foliar application of zinc sulfate and zinc nanoparticles in coffee (*Coffea arabica* L.) plants. **Plant Physiology and biochemistry**. v. 135, p. 160-166, 2019.

ROP, K.; KARUKU, G. N.; MBUI, D.; NJOMO, N.; MICHIRA, I. Evaluating the effects of formulated nano-NPK slow release fertilizer composite on the performance and yield of maize, kale and capsicum. **Annals of Agricultural Sciences**. v. 64, p. 9-19, 2019.

ROP, K.; MBUI, D.; NJOMO, N.; KARUKU, G. N.; MICHIRA, I.; AJAYI, R. F. Biodegradable water hyacinth cellulose-graft-poly (ammonium acrylate-co-acrylic acid) Polymer hydrogel for potential agricultural application. **Heliyon**. vol. 5, 2019.

SAHA, A.; RATTAN, B.; SEKHARAN, S.; MANNA, U. Quantifying the interactive effect of water absorbing polymer (WAP)-soil texture on plant available water content and irrigation frequency. **Geoderma**. v. 368, 2020.

SAID, M.; ATASSI, Y.; TALLY, M.; KHATIB, H. Environmentally friendly chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ground basalt superabsorbent composite for agricultural applications. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 26, p. 3937-3948, 2018.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos** – Brasília, DF: Embrapa, 2018.

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

SARUCHI; KUMAR, V.; MITTAL, H.; ALHASSAN, S. M. Biodegradable hydrogels of tragacanth gum polysaccharide to improve water retention capacity of soil and environment-friendly controlled release of agrochemicals. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 132, p. 1252-1261, 2019.

SCREMIN, O. B.; da SILVA, J. A. G.; de MAMANN, A. T. W.; MANTAI, R. D.; BREZOLIN, A. P.; MAROLLI, A. Nitrogen efficiency in oat yield through the biopolymer hydrogel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 21, p. 379-385, 2017.

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil. **Journal of Controlled Release**. v. 260, p. 194-201, 2017.

SHAHID, S. A.; QIDWAI, A. A.; ANWAR, F.; ULLAH, I.; RASHID, U. Effects of a novel poly (AA-co-AAm)/AlZnFe₂O₄/potassium humate superabsorbent hydrogel nanocomposite on water retention of sandy loam soil and wheat seedling growth. **Molecules**. v. 17, p. 12587-12602, 2012.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). **Advanced Drug Delivery Reviews**. vol. 48, p. 139-157, 2001.

SONG, B.; LIANG H.; SUN, R.; PENG, P.; JIANG, Y.; SHE, D. Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture. **International Journal of biological Macromolecules**. v. 144, p. 219-230, 2020.

SOUZA, A. J. J.; GUIMARÃES, R. J.; COLOMBO, A.; SANT'ANA, J. A. V.; CASTANHEIRA, D. T. Quantitative analysis of growth in coffee plants cultivated with a water-retaining polymer in an irrigated system. **Revista Ciência Agronômica**. v. 47, p. 162-171, 2016.

TANAKA, F. C.; FERREIRA JR, C. R.; de MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Water absorption and physicochemical characterization of novel zeolite-PMAA-co-PAAm nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 18, p. 7286-7295, 2018.

TANAKA, F. C. "Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas". **UNESP – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Programa de Pós-Graduação Ciência dos Materiais**. p. 156, 2019.

TANG, J.; JAVAID, M. U.; PAN, C.; YU, G.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Self-healing stimuli-responsive cellulose nanocrystal hydrogels. **Carbohydrate Polymers**. v. 229, 2020.

TEIXEIRA FILHO, M. C. M.; da SILVA, M. R.; GALINDO, F. S.; DUPAS, E.; BUZETTI, S. **Manual prático de avaliação do estado nutricional das plantas**. 2ª ed., p. 45, 2018.

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.

THOMBARE, N.; NISHRA, S.; SIDDIQUI, M. Z.; JHA, U.; SINGH, D.; MAHAJAN, G. R. Design and development of guar gum-based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 185, p. 169-178, 2018.

TRENKEL, M. E. Improving fertilizer use Efficiency: Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture. **International Fertilizer Industry Association – IFA**, Paris-France, p. 156, 1997.

VALGAS, S. "Desenvolvimento de um novo sistema de liberação controlada de Fármaco enrofloxacin a partir de microesferas de malonilquitosana a ser aplicado em medicina veterinária". **Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química**. p. 139, 2005.

VALLONE, H. S.; GUIMARÃES, R. J.; SOUZA, C. A. S.; CARVALHO, J. A.; FERREIRA, R. S.; OLIVEIRA, S. Substituição do substrato comercial por casca de arroz carbonizada para produção de mudas de cafeeiro em tubetes na presença de polímero hidrorretentor. **Ciência e Agrotecnologia**. V. 28, p. 593-599, 2003.

VAN, S. N.; MINH, H. D.; ANH, D. N. Study on chitosan nanoparticles on biophysical characteristics and growth of robust coffee in green house. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v. 2, p. 289-294, 2013.

VASCONCELOS, M. C.; GOMES, R. F.; SOUSA, A. A.; MOREIRA, F. J. C.; RODRIGUES, F. H. A.; FAJARDO, A. R.; NETO, L. G. P. Superabsorbent hydrogel composite based on starch/rice husk ash as a soil conditioner in melon

(*Cucumin melo* L.) seedling culture. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 28, p. 131-140, 2020.

VICHIATO, M.; VICHIATO, M. R. de M.; e SILVIA, C. R. de R. Crescimento e composição mineral do porta-enxerto tangerineira Cleópatra cultivado em substrato acrescido de polímero hidrorretentor. **Ciência Agrotécnica**. v. 28, p. 748-756, 2004.

VILELA, F. J. “Desenvolvimento de um condicionador de solos som valor agregado a partir da biomassa de *Magonia pubescens*”. **Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas**. p. 105, 2017.

WALLACE, A.; WALLACE, G. A.; ABOUZAMZAM, A. M. Effects of excess levels of a polymer as a soil conditioner on yields and mineral nutrition of plants. **Soil Science**. v. 141, p. 377-380, 1986.

WALLACE, A.; WALLACE, G. A. Effect of polymer soil conditioners on emergence of tomato seedlings. **Soil Science**, v.141, p.321-323, 1986.

WALLACE, D. F. “Amendment incorporation to increase soil water retention”. **Lincoln University, Degree of PhD Soil and Physical Sciences**. p. 123, 2018.

WANG, Y. T.; BOOGHER, C. A. Effect of a medium-incorporated hydrogel on plant growth and water use of two foliage species. **Environmental Horticulture**, v.5, p.125-127, 1987.

WANG, S-L.; NGUYEN, A. D. Effects of Zn/B nanofertilizer on biophysical characteristics and growth of coffee seedlings in a greenhouse. **Research on Chemical Intermediates**. v. 44, p. 4889-4901, 2018.

WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; WEI, Y.; BAI, X.; FENG, C.; GAO, N.; LIU, M.; WU, L. Biomass-based multifunctional fertilizer system featuring controlled-release nutrient, water-retention and amelioration of soil. **RSC Advances**. v. 4, p. 18382-18390, 2014.

WEI, H.; WANG, H.; CHU, H.; LI, J. Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 133, p. 1210-1218, 2019.

WEI, X.; BAO, X.; YU, L.; LIU, H.; LU, K.; CHEN, L.; BAI, L.; ZHOU, X.; LI, Z.; LI, W. Correlation between gel strength of starch-based hydrogel and slow release behavior of its embedded urea. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 28, p. 863-870, 2020.

WILLINGHAM, Jr.; COFFEY, D. L. Influence of hydrophilic amended soil on growth of tomato transplants. **Horticulture Science**, v.16, n.3, p.289, 1981.

WU, C.; WANG, D.; WU, H.; DAN, Y. Synthesis and characterization of macroporous sodium alginate-g-poly(AA-co-DMAPMA) hydrogel. **Polymer Bulletin**. v. 73, p.3255-3269, 2016.

WU, Z.; CHEN, X.; YUAN, B.; FU, M-L. A facile foaming-polymerization strategy to prepare 3D MnO₂ modified biochar-based porous hydrogels for efficient removal of Cd(II) and (Pb). **Chemosphere** v. 239, 2020.

YONEZAWA, U. G. “Síntese, caracterização, e aplicações de hidrogéis nanoestruturado contendo nanoargila para melhorar germinação e qualidade de muda de hortaliça” **UNESP- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação Ciência dos Materiais**. p. 101, 2016.

YONEZAWA, U. G.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Bionanocompósitos híbridos formados por hidrogéis de polissacarídeos e nanoargila: I. caracterização físico-química. **Cultura Agronômica**. v. 26, p. 142-157, 2017.

YONEZAWA, U. Y.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; Bionanocompósitos híbridos formados por hidrogéis de polissacarídeo e nanoargila: II. Incorporação em substrato para melhoria de mudas. **Cultura Agronômica**. v. 26, p. 82-94, 2017.

YONEZAWA, U. G.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Estado da arte: um estudo sobre polímeros biodegradáveis na germinação e desenvolvimento de plantas. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, p. 31-40, 2017.

ZHU, J.; TAN, W. K.; SONG, X.; GAO, Z.; WEN, Y.; ONG, C. N.; OLH, C. S.; SWARUP, S.; LI, J. Converting okara to superabsorbent hydrogels as soil supplements for enhancing the growth of choy sum (*Brassica* sp.) under water-limited conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2020.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; OMIDIAN, H.; DOROUDIANI, S.; KABIRI, K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. **Journal of Materials Science**. v. 45, p. 5711-5735, 2010.

ZONATTO, F.; MUNIZ, E. C.; TAMBOURGI, E. B.; PAULINO, A. T. Adsorption and controlled release of potassium, phosphate and ammonia from modified arabic gum-based hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 105, p. 363-369, 2017.

ZONTA, J. H.; BRAUN, H.; REIS, E. F.; PAULUCIO, D.; ZONTA, J. B. Influência de diferentes turnos de rega e doses de hidroabsorvente no desenvolvimento inicial da cultura do café conillon (*Coffea canephora* Pierre). **Idesia**. v. 27, p. 29-34, 2009.

ANEXOS

Primeira aplicação

Anexo 1: Análise de macro e micronutriente da parte radicular das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel (PAAm e CMC).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	15,32 ^a	1,27 ^a	25,42 ^a	7,75 ^a	5,75 ^a	3,92 ^a	38,50 ^b	67,00 ^b	3304,5 ^a	37,25 ^b	133,25 ^b
Hidrogel 1,0g	15,55 ^a	1,45 ^a	26,95 ^a	8,80 ^a	5,95 ^a	4,25 ^a	46,75 ^a	77,00 ^{a,b}	3506,7 ^a	52,50 ^a	145,25 ^{a,b}
Hidrogel 2,0g	15,62 ^a	1,32 ^a	27,25 ^a	9,15 ^a	5,92 ^a	4,12 ^a	49,00 ^a	76,50 ^{a,b}	3752,2 ^a	47,25 ^{a,b}	146,25 ^{a,b}
Hidrogel 3,0g	16,77 ^a	1,35 ^a	28,15 ^a	9,30 ^a	5,97 ^a	3,80 ^a	46,50 ^a	81,75 ^a	3421,5 ^a	44,25 ^{a,b}	148,00 ^a
DMS (5%)	1,66	0,32	4,18	2,46	0,94	1,13	6,68	13,64	997,4	11,06	14,74
Média Geral	15,81	1,35	26,94	8,75	5,90	4,02	45,18	75,56	3496,2	45,31	143,18
CV (%)	4,77	11,04	7,04	12,78	7,26	12,80	6,70	8,18	12,92	11,06	4,66

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

Fonte: Próprio autor

Anexo 1.1: Análise total do teor de macro e micronutriente da parte radicular e aérea das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de hidrogel (PAAm e CMC).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	35,97 ^b	2,48 ^b	48,52 ^b	16,50 ^a	8,45 ^a	5,27 ^a	115,07 ^a	74,66 ^c	3450,5 ^a	121,5 ^b	144,0 ^c
Hidrogel 1,0g	36,48 ^b	2,83 ^a	51,43 ^{a,b}	17,66 ^a	8,68 ^a	5,80 ^a	102,81 ^b	126,00 ^b	3657,0 ^a	151,7 ^a	190,7 ^b
Hidrogel 2,0g	36,33 ^b	2,68 ^{a,b}	51,95 ^{a,b}	18,13 ^a	8,63 ^a	5,61 ^a	109,09 ^{a,b}	129,75 ^{a,b}	3660,0 ^a	156,7 ^a	197,2 ^{a,b}
Hidrogel 3,0g	40,10 ^a	2,70 ^{a,b}	52,59 ^a	18,41 ^a	8,70 ^a	5,20 ^a	107,81 ^{a,b}	145,00 ^a	3808,0 ^a	161,0 ^a	202,7 ^a
DMS (5%)	1,57	0,34	3,58	2,51	0,82	1,12	10,47	16,03	816,4	26,2	11,4
Média Geral	37,21	2,67	51,12	17,67	8,61	5,47	108,73	118,85	3643,8	147,7	183,6
CV (%)	1,92	5,80	3,17	6,43	4,31	9,32	4,36	6,11	10,15	8,0	2,8

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

Fonte: Próprio autor

Segunda aplicação

Anexo 2: Análise de macronutriente da parte radicular das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de nanoargila (0, 10 e 20 %).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	16,55 ^a	1,87 ^b	31,74 ^a	9,62 ^a	6,03 ^a	3,70 ^a	88,04 ^b	23,6 ^a	3747,8 ^a	24,20 ^b	198,4 ^b
Hidrogel 0%	17,67 ^a	1,87 ^b	31,96 ^a	8,20 ^a	5,87 ^a	3,38 ^a	97,18 ^{a,b}	21,2 ^a	4354,0 ^a	25,40 ^b	106,2 ^d
Hidrogel 10 %	17,57 ^a	2,30 ^{a,b}	34,74 ^a	7,93 ^a	5,41 ^a	3,86 ^a	109,18 ^a	21,8 ^a	4626,4 ^a	38,40 ^a	142,4 ^c
Hidrogel 20 %	17,64 ^a	2,42 ^a	32,22 ^a	7,65 ^a	5,66 ^a	4,00 ^a	98,22 ^{a,b}	26,2 ^a	4644,4 ^a	39,20 ^a	265,6 ^a
DMS (5 %)	1,58	0,47	3,13	2,85	0,87	1,10	18,68	5,8	1152,6	11,33	32,7
Média Geral	17,35	2,12	32,66	8,35	5,74	3,73	98,15	23,2	4343,1	31,80	178,1
CV (%)	5,03	12,49	5,30	18,87	8,42	16,29	10,52	13,9	14,6	19,70	10,1

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

Fonte: Próprio autor

Anexo 2.1: Análise total do teor de macro e micronutriente (parte radicular + aérea) das mudas de cafeeiro após 60 dias do transplântio em vasos variando as concentrações de nanoargila (0, 10 e 20 %).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Controle	41,96 ^a	4,09 ^b	49,48 ^a	16,96 ^a	8,66 ^a	5,37 ^a	160,03 ^a	31,4 ^{a,b}	3918,0 ^a	98,4 ^b	216,30 ^b
Hidrogel 0%	43,97 ^a	3,99 ^b	53,12 ^a	15,76 ^a	8,31 ^a	5,02 ^a	160,70 ^a	25,2 ^b	4503,0 ^a	115,4 ^b	110,60 ^d
Hidrogel 10 %	42,42 ^a	4,71 ^a	59,32 ^a	16,33 ^a	7,86 ^a	5,56 ^a	176,20 ^a	27,2 ^b	4796,4 ^a	140,6 ^a	164,20 ^c
Hidrogel 20 %	40,64 ^a	4,71 ^a	58,02 ^a	17,37 ^a	8,22 ^a	5,66 ^a	168,54 ^a	34,0 ^a	4805,6 ^a	140,6 ^a	279,60 ^a
DMS (5 %)	3,35	0,60	11,67	3,79	1,22	1,08	24,13	6,7	912,5	20,0	24,00
Média Geral	42,25	4,37	54,99	16,61	8,26	5,40	166,37	29,4	4505,5	123,7	192,67
CV (%)	4,39	7,59	11,73	12,61	8,20	11,10	8,01	12,7	11,1	8,93	6,88

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

Fonte: Próprio autor

Terceira aplicação

Aplicação de hidrogel nanocompósito contendo sulfato de cobre

Anexo 3: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ CuSO₄	15,7 ^a	1,94 ^a	26,21 ^a	11,63 ^a	5,34 ^a	4,07 ^a	56,15 ^a	8,50 ^b	2333 ^a	48,0 ^a	153,3 ^b
Solo + H-NC/ CuSO₄	16,2 ^a	1,91 ^a	30,93 ^a	12,46 ^a	5,33 ^a	4,62 ^a	59,31 ^a	11,66 ^a	2372 ^a	57,3 ^a	294,0 ^a
DMS (5 %)	2,2	0,35	8,83	5,02	0,20	1,88	14,73	1,22	521,17	14,98	16,21
Média Geral	15,95	1,92	28,5	12,05	5,33	4,34	57,73	10,08	2352	52,6	223,6
CV (%)	6,14	8,18	13,6	18,4	1,71	19,14	11,26	5,36	9,77	12,5	3,20

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

Fonte: Próprio autor

Anexo 3.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de cobre (CuSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ CuSO₄	40,95 ^a	6,32 ^a	21,06 ^b	21,06 ^a	8,20 ^a	5,55 ^a	163,72 ^a	10,5 ^b	3009,3 ^a	241,6 ^a	184,6 ^b
Solo + H-NC/ CuSO₄	40,42 ^a	5,02 ^a	51,91 ^a	21,76 ^a	7,85 ^a	6,01 ^a	148,39 ^a	12,6 ^a	3114,5 ^a	254,0 ^a	322,5 ^a
DMS (5 %)	4,13	1,85	8,4	5,38	0,83	2,01	16,75	1,22	491,7	32,51	13,84
Média Geral	40,68	5,67	36,48	21,41	8,02	5,78	156,05	11,58	3061,9	247,83	253,5
CV (%)	4,49	14,41	10,16	11,10	4,60	15,4	4,74	4,66	7,08	5,79	2,41

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

Fonte: Próprio autor

Terceira aplicação

Aplicação de hidrogel nanocompósito contendo sulfato de zinco

Anexo 4: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ ZnSO₄	16,82 ^a	1,61 ^a	24,1 ^a	9,40 ^a	5,45 ^a	3,48 ^a	67,7 ^b	10,0 ^b	2196,3 ^b	56,5 ^b	43,0 ^a
Solo + H-NC/ ZnSO₄	18,32 ^a	1,77 ^a	19,3 ^b	10,49 ^a	5,17 ^a	3,60 ^a	259,1 ^a	13,0 ^a	2640,3 ^a	119,3 ^a	48,0 ^a
DMS (5 %)	4,91	0,68	1,17	3,36	0,82	1,48	28,8	2,26	167,2	1,2	18,13
Média Geral	17,57	1,69	21,7	9,94	5,31	3,54	163,4	11,5	2418,3	87,9	45,5
CV (%)	12,35	17,75	2,4	14,94	6,87	18,80	7,78	8,7	3,0	0,6	17,58

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

Fonte: Próprio autor

Anexo 4.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de zinco (ZnSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ ZnSO₄	43,49 ^a	4,99 ^a	42,29 ^a	18,0 ^a	7,81 ^a	4,69 ^a	187,8 ^b	11,3 ^b	2647,6 ^b	244,5 ^b	70,0 ^a
Solo + H-NC/ ZnSO₄	46,08 ^a	4,12 ^a	39,68 ^b	19,4 ^a	7,45 ^a	5,15 ^a	433,3 ^a	15,5 ^a	3399,8 ^a	332,6 ^a	74,5 ^a
DMS (5 %)	11,98	1,90	2,45	4,0	1,34	1,85	18,2	2,5	189,7	52,2	20,4
Média Geral	44,78	4,56	40,98	18,7	7,63	4,92	310,5	13,4	3023,7	288,5	72,2
CV (%)	11,80	18,40	2,64	9,5	7,76	16,57	2,6	8,4	2,7	7,9	12,4

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

Fonte: Próprio autor

Terceira aplicação

Aplicação de hidrogel nanocompósito contendo sulfato de manganês

Anexo 5: Análise dos teores de macro e micronutrientes da parte radicular das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO₄).

	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ MnSO₄	17,67 ^a	1,57 ^a	25,1 ^a	8,3 ^a	5,22 ^a	4,75 ^a	63,2 ^b	11,5 ^a	2398,0 ^a	98,5 ^a	89,0 ^b
Solo + H-NC/ MnSO₄	16,54 ^b	2,02 ^a	29,24 ^a	10,5 ^a	5,06 ^a	4,33 ^a	81,1 ^a	13,0 ^a	2256,0 ^a	91,0 ^a	255,3 ^a
DMS (5 %)	0,53	0,78	9,27	2,2	0,88	1,29	13,5	1,8	1252,3	36,56	84,5
Média Geral	17,10	1,79	27,17	9,4	5,14	4,54	72,1	12,2	2327,0	94,75	172,1
CV (%)	1,37	19,35	15,06	10,3	7,61	12,58	8,3	6,4	23,7	17,02	21,6

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

Fonte: Próprio autor

Anexo 5.1: Análise dos teores de macro e micronutrientes totais das mudas de cafeeiro transplantados em vasos após 60 dias cultivadas com hidrogéis nanocompósitos 20 % contendo sulfato de manganês (MnSO₄).

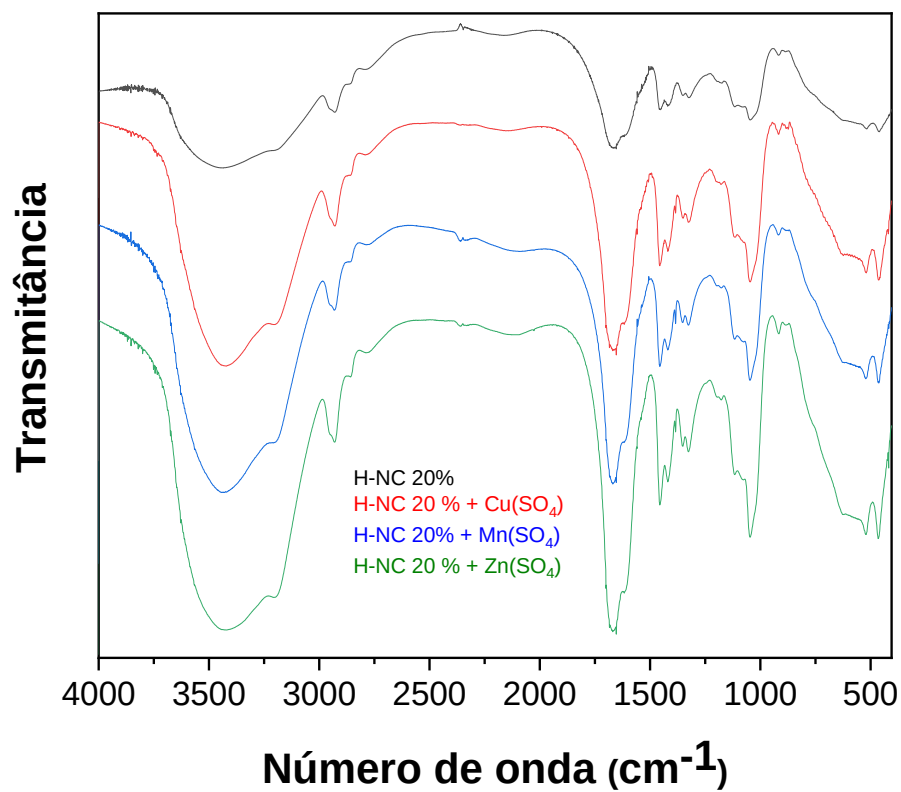
	Macronutrientes						Micronutrientes				
	<i>N</i> (g/kg)	<i>P</i> (g/kg)	<i>K</i> (g/kg)	<i>Ca</i> (g/kg)	<i>Mg</i> (g/kg)	<i>S</i> (g/kg)	<i>B</i> (mg/g)	<i>Cu</i> (mg/g)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Mn</i> (mg/g)	<i>Zn</i> (mg/g)
Solo/ MnSO₄	38,74 ^b	4,48 ^a	46,4 ^a	16,28 ^a	7,3 ^a	6,1 ^a	132,2 ^b	13,0 ^b	2,774,0 ^a	253,8 ^b	118,3 ^b
Solo + H-NC/ MnSO₄	44,17 ^a	6,12 ^a	48,6 ^a	19,23 ^a	7,2 ^a	5,6 ^a	224,4 ^a	15,3 ^a	2,534,6 ^a	315,3 ^a	283,8 ^a
DMS (5 %)	3,93	2,36	9,3	3,44	1,0	1,1	16,7	2,3	1308,0	47,5	82,6
Média Geral	41,45	5,30	47,5	17,75	7,2	5,8	178,3	14,1	2654,3	284,6	201,1
CV (%)	4,19	19,66	8,6	8,55	6,4	8,1	4,1	7,2	21,7	7,3	18,1

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

Fonte: Próprio autor

Caracterizações dos hidrogéis nanocompósitos contendo 20 % de nanoargila

Anexo 6: Espectros de FTIR do H-NC 20%, H-NC 20 % + $\text{Cu}(\text{SO}_4)_4$, H-NC 20 % + $\text{Zn}(\text{SO}_4)_4$ e H-NC 20 % + $\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$.



Anexo 7: Difratoograma de DRX da Cloisita- Na^+ , H-NC 20%, H-NC 20 % + $\text{Cu}(\text{SO})_4$, H-NC 20 % + $\text{Zn}(\text{SO})_4$ e H-NC 20 % + $\text{Mn}(\text{SO})_4$.

