

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO HIDROFÍLICA DE HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS BASEADO EM GOMA GUAR E CAULIM COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

Paula Lima do Nascimento¹, Uilian Gabaldi Yonezawa^{2*}

¹ Engenharia Química – FITL/AEMS; ² Doutor em Ciências dos Materiais (Química dos Materiais) – UNESP; Graduado em Química – FEF, docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

* autor correspondente: uilian_yonezawa@yahoo.com.br

RESUMO

A síntese de hidrogéis à base de polissacarídeos e caulim fornecem resultados promissores para o transporte e liberação controlada de água, pesticidas e fertilizantes, além de serem considerados materiais sustentáveis e reduzem os danos ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho é sintetizar e analisar o comportamento hidrofílico de hidrogéis biodegradáveis à base de poli (ácido acrílico-co-acrilamida), polissacarídeo e caulim para uma possível aplicação na retenção de água em solo e liberação controlada de fertilizante. Para a obtenção dos hidrogéis foram adicionados, ácido acrílico, neutralizado com hidróxido de sódio, acrilamida e diferentes concentrações de caulim 0 e 1 %. O polissacarídeo utilizado foi a goma guar, e como iniciador utilizou-se o persulfato de amônia. Os hidrogéis obtidos foram analisados com relação ao grau de intumescimento em água deionizada, soluções salinas e solução de solo. A síntese dos hidrogéis de poli (ácido acrílico-co-acrilamida), goma guar e diferentes concentrações de caulim foram obtidos com êxito. Os resultados do grau de intumescimento em água deionizada foram de aproximadamente de 128,4 e 194,5 g/g para os hidrogéis contendo 0 e 1 % de caulim, respectivamente. O intumescimento em soluções salinas e em solução de solo influenciaram diretamente nos resultados, devido à presença de íons que interagem com os grupamentos hidrofílicos da matriz polimérica. Portanto, é notório que os resultados de propriedades hidrofílicas dos hidrogéis analisados são promissores para uma possível aplicação na agricultura como condicionador de solo, podendo contribuir para uma boa retenção e disponibilidade controlada de água.

PALAVRAS-CHAVE: polissacarídeos; solo; retenção; água; intumescimento.

1 INTRODUÇÃO

A busca por qualidade e aumento na produção de um determinado cultivo, tem contribuído para o uso excessivo de

água e dependência de fertilizantes. Entretanto, a exploração dos recursos hídricos e o consumo exagerado de adubos, podem acarretar a degradação do solo, perda de nutrientes por lixiviação e

intensificação do uso dos recursos hídricos, que eleva assim, o custo de produção. Para garantir uma manufatura agrícola de qualidade, sem agredir o meio ambiente e que assegura a alimentação da população, novas pesquisas voltadas são de suma importância (IDRISSI et al., 2022; MENDONÇA et al., 2013). Sendo assim, a busca por novos materiais ecológicamente corretos que otimizem o uso de nutrientes e reduzam o consumo de água é fundamental para garantir o rendimento de um determinado cultivo (ZHANG et al., 2022).

Nas últimas décadas, os hidrogéis vêm atraindo cada vez mais a atenção dos pesquisadores para solucionar tais problemas, devido as suas características de retenção de água e liberação controlada de insumos agrícolas (TANAKA et al., 2023; ZHANG et al., 2022; YONEZAWA, 2020; AOUADA, 2009).

Os hidrogéis são polímeros capazes de absorver grandes quantidade de água e soluções, são altamente insolúveis em água e sua estrutura é constituída por redes tridimensionalmente reticulada, a sua hidrofiliçidade está diretamente relacionada com a presença de grupos funcionais hidrofílicos e densidade de reticulação. Os hidrogéis derivados de celulose aplicado na agricultura proporcionam excelentes retenção de água no solo, promove a germinação de sementes e o crescimento de mudas (SAFARZADEH et al., 2022; NASCIMENTO et al., 2022; SAVI et al., 2014).

O uso do hidrogel como condicionador de solo a base de carboximetilcelulose, contribui para aumentar a capacidade de retenção de água, reduz a frequência de irrigação, melhora a aeração e drenagem do solo, acelera o desenvolvimento radicular e aéreo da planta (QIN et al., 2022; ZAINAL et al., 2021; XU et al., 2019).

De acordo com Liu et al. (2020), hidrogel de polissacarídeo sintetizado com goma (galactomanana), reticulado com bórax aumenta a dispensa de água em

solo arenoso, são de baixo custo e ecologicamente correto. A aplicação de hidrogel a base de polissacarídeos para liberação controlada de nutrientes para uma agricultura sustentável, também tem demonstrados bons resultados como relatado pelos autores Skrzypczak et al. (2022), em que hidrogel contendo alginato, carboximetilcelulose e amido de batata possibilitam uma alta biodisponibilidade de nutrientes, aumentando assim a germinação e o comprimento de raízes no cultivo de pepino.

A síntese de hidrogéis com gelatina e nano cristais de celulose, revestido com alginado também melhora a liberação controlada de fertilizante e aumenta a retenção de água (NASCIMENTO et al., 2022). Portanto, fertilizantes e água são dois requisitos essenciais para a desenvoltura da planta e é essencial associar o suprimento adequado de fertilizantes e água na agricultura. Sendo assim, fica evidente que os hidrogéis derivados de fontes naturais oferecem inúmeros benefícios, de liberação controlada de fertilizante e disponibilidade de água com segurança, baixo custo, sustentável e com propriedades ecológicas.

1.1 Polímeros

A palavra polímero deriva do grego (*poli* = vários e *mero* = unidade repetitiva). Os polímeros são compostos por milhares de unidades de repetições ao longo de suas cadeias, formadas por ligações covalentes (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006).

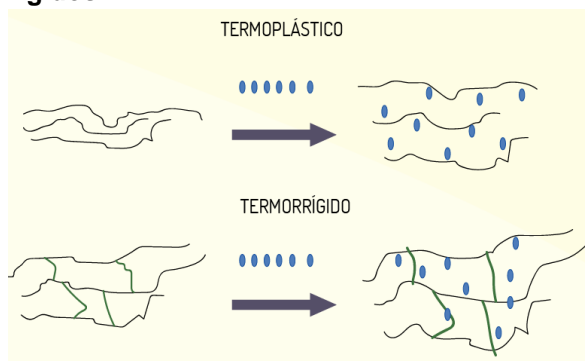
A polimerização consiste no agrupamento de muitas moléculas dos monômeros que atuam na formação de uma macromolécula. Durante uma síntese é necessário que cada monômero ou combinação de meros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. No entanto, é importante ressaltar que cada monômero deve possuir funcionalidade igual dois ou maior, para originar-se uma cadeia polimérica. É importante destacar que a funcionalidade é conhecida como

número de pontos reativos presente em cada monômero (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010).

Há diversas formas de classificar um polímero, uma delas é o comportamento das cadeias poliméricas frente a mudança de temperatura, em que pode ser classificada como termoplásticos e termorrígidos (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010).

Os termoplásticos na presença de determinado solvente são possíveis se solubilizar, quando as interações em moléculas do líquido as cadeias poliméricas proporcionam uma expansão maior do que o aumento da interação entre as cadeias poliméricas. Com a redução do grau de interação entre cadeias do polímero exposto a ação de um solvente eficaz, ganham maior liberdade de se moverem umas em relação as outras, levando em conta a desintegração e solubilização do material (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006).

Figura 1. Polímeros termoplásticos e termorrígidos.



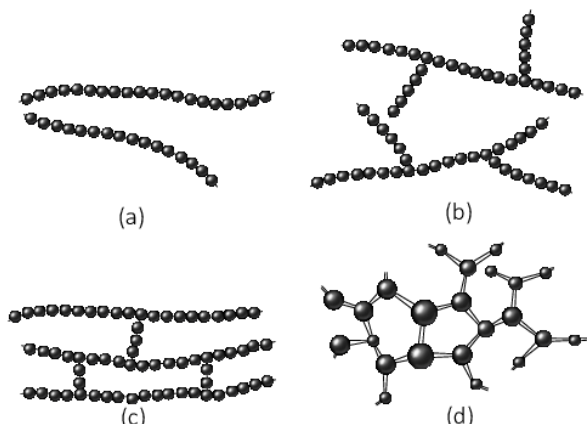
Fonte: Extraído de moodle.ead.unipar.br.

Nos termorrígidos as ligações são primárias, não sendo ideal para o rompimento pela ação de solventes. Quando exposto a uma temperatura não altera a sua estrutura. Porém conforme o aumento da temperatura os polímeros termofixos se decompõem, não podendo ser fundidos ou remoldados novamente (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006). A Figura 1 demonstra possíveis interações do solvente com estrutura de polímeros termoplástico e termorrígido.

Outras classificações são entre sintético e naturais, no grupo dos sintéticos os mais comuns são polimetacrilato de metila (acrílico), poliestireno, policloreto de vinila (PVC), polietileno e polipropileno. Em contrapartida na classe dos naturais a celulose, metilcelulose, quitosana, pectina e carboximetilcelulose são alguns dos mais conhecidos (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006).

Existem três categorizações de conformações de estruturas poliméricas zig-zag, cadeias de polímeros lineares, que não apresentam ramificações em sua estrutura, polímeros ramificados que apresentam ramificações com maior ou menor complexidade e cadeias poliméricas mais complexas, com ligações cruzadas o que proporciona diferentes propriedades aos polímeros (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010; SILVIA, 2006), conforme mostra a Figura 2.

Figura 2. Diferentes cadeias poliméricas. (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada, (d) em rede.



Fonte: Extraído de Demarquete, 2019.

Ramificações laterais diminuem as interações intermoleculares, devido a difícil aproximação de cadeias poliméricas, que contribui para a redução das propriedades mecânicas. Porém, devido as ligações cruzadas entre moléculas (formação de retículos), ocorre a obstrução do seu deslocamento uma sobre a outra, que proporciona grande aumento na resistência mecânica, que torna, o polímero insolúvel (MANO; MENDES, 1999).

Os mecanismos envolvidos na estabilização da rede polimérica são as reação de condensação e organização de radical livre que formam ligações covalentes entre os polímeros incluídos no meio reacional. No caso de reações de condensação, o reticulador deve conter dois grupos funcionais, mas um pode ser monofuncional contendo um reticulador. No sistema de radical livre, o reticulador deve conter pelo menos duas ligações duplas para se ligar com a cadeia polimérica em cada lado (HU et al., 2029).

Os polímeros que têm estruturas de ligações cruzadas são obtidos a partir de moléculas poli funcionais ($f \geq 3$). Dessa forma, os hidrogéis conhecidos como polímeros superabsorventes são formados por redes poliméricas tridimensionais reticuladas. Para obtenção de cadeias reticuladas são utilizadas pequenas moléculas como formaldeído, glutaraldeído (GA), genipina, éter diglicidílico e N,N'-metilenobisacrilamida (CANEVAROLO JUNIOR, 2002; HU et al., 2019).

1.2 Hidrogel

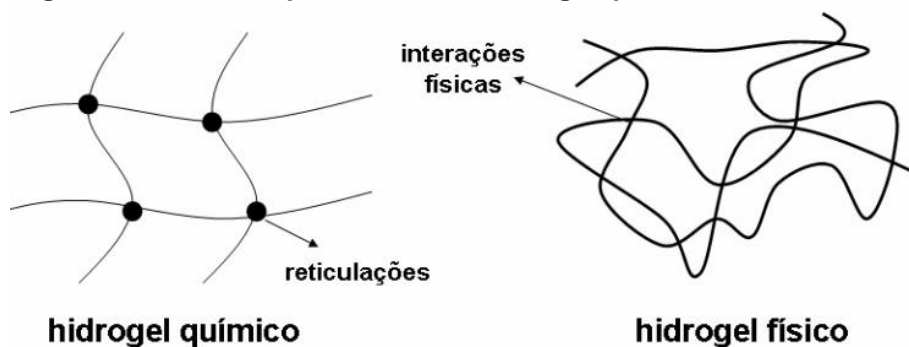
Hidrogéis são polímeros que tem como característica capacidade de absorver água sem se dissolver, pode reter

altas quantidades de água e soluções aquosas. Os hidrogéis com capacidade de retenção até 100 vezes suas massas, são considerados hidrogéis superabsorventes. É importante ressaltar que os primeiros estudos sobre os hidrogéis surgem no ano de 1960 (DELIGKARIS et al., 2010).

Os hidrogéis são formados por redes poliméricas tridimensionais reticuladas, unidas por ligações covalentes e/ou forças eletrostáticas. A capacidade em absorver água está relacionada aos grupos hidrofílicos (-OH, -CONH-, -CONH₂- e -SO₃H-) em sua estrutura, entretanto sua capacidade de absorção também depende do meio de intumescimento, da rota de síntese e dos reagentes utilizados para a obtenção deste material (DEMINSKI, 2022; HAMIDI et al., 2008).

Quando o hidrogel começa a absorver a água, os grupos hidrofílicos são hidratados e as redes poliméricas aumentam o volume. As forças osmóticas ficam encarregadas do transporte do solvente para o interior do hidrogel, que é contrabalanceada por uma força elástica retrativa. Assim que estiver balanceada, o hidrogel alcança seu equilíbrio, fazendo com que o material pare de absorver água ou fluidos (YONEZAWA, 2016; AOUADA, 2009).

Figura 3. Estrutura representativa do hidrogel químico e físico.



Os hidrogéis podem ser obtidos por reticulação química ou física (TANAKA et al., 2023), conforme mostra a Figura 3. Os hidrogéis químicos não podem ter suas redes poliméricas dissolvidas

quando expostos a diferentes estímulos externos como mudanças de pH, temperatura e solução salina. A reticulação química também confere características como excelentes propriedades térmicas,

mecânicas, químicas e de superfície. Por outro lado, os hidrogéis físicos podem ser afetados ou ter suas estruturas modificadas por tais estímulos externos (ALVES, 2011; AOUADA, 2009).

Os hidrogéis físicos mostram uma resposta reversível a mudanças ambientais, porque as interações secundárias entre as cadeias poliméricas não são muito fortes. Eles são desordenados, frágeis e mecanicamente fracos quando expostos a estímulos externos. Devido a interações fracas, os hidrogéis físicos geralmente se dissolvem em solventes orgânicos e água durante o aquecimento (BASHIR et al., 2020).

De acordo com sua rede polimérica, pode ser formada com um ou mais monômeros, homopolímeros ou copolímeros (formados por monômeros diferentes), sendo que, pelo menos um dos copolímeros deve ser hidrofílico (ALVES, 2011). Os hidrogéis podem ser obtidos por matérias primas naturais (polissacarídeos), semissintéticos (mistura de polissacarídeos e um polímero sintético) e sintéticos (poliacrilamida, PVC etc.) (YONEZAWA, 2016; MOURA, 2005). De acordo com a literatura, hidrogéis semissintéticos demonstram grande potencial de intumescimento, que pode ser um excelente candidato para retenção de água na agricultura (MALI et al., 2020; MENG et al., 2019; MENDONÇA et al., 2013).

1.3 Hidrogéis aplicados na agricultura como condicionador de solo e liberação de fertilizante

Em meio às diversas áreas de aplicação, destaca-se, nas últimas décadas, o uso do hidrogel na agricultura. Essa prática tem ganhado relevância devido as extensas pesquisas relacionadas ao seu desempenho na absorção de água e distribuição de fertilizantes, conforme a necessidade das plantas. Sendo assim, eles têm desempenhado um papel fundamental no aumento da eficiência da agricultura contemporânea, que resulta em maior rendimento, redução do

consumo de água e fertilizantes, e consequente otimização dos lucros, minimizando desperdícios (YONEZAWA, 2020; AOUADA, 2009; AZEVEDO et al., 2002).

A síntese de hidrogéis nano compostos a base de polissacarídeos e zeólita fornecem resultados promissores para o transporte e liberação controlada de água, pesticidas e fertilizantes, além de serem considerados materiais sustentáveis, reduz os danos ao meio ambiente e à saúde humana causados por usos indiscriminados de agroquímicos (TANAKA et al., 2023).

O hidrogel, conforme destacado por Azevedo et al. (2002) e Mendonça et al. (2013), revela-se como um produto promissor para aplicação na agricultura, especialmente devido à sua capacidade de armazenar e disponibilizar água para as plantas. Um estudo conduzido por Koupai et al. (2008) relata os efeitos do hidrogel na retenção de água em solo arenoso e no crescimento de uma planta ornamental, contribuem para a retenção hídrica no solo e reduz a frequência necessária de irrigação.

É importante destacar que em um estudo realizado por Sousa et al. (2023), mostrou que os hidrogéis a base de acrilamida e mesocarbo de bagaço não apresentam riscos com relação a sua toxicidade. Além disso, esses materiais têm grande potencial para controlar os sistemas de distribuição de macronutrientes, que demonstra ser insumos promissores para condicionadores de solo e transportadores de nutrientes para aplicação na agricultura.

A quantidade de água disponibilizada para as plantas por meio do hidrogel está diretamente relacionada ao contato das raízes com os grânulos hidratados do material incorporado ao solo. Assim, a aplicação no solo aprimora a disponibilidade de água, reduz as perdas de nutrientes por lixiviação e percolação, melhora a aeração e drenagem do solo, aumenta o índice de brotamento de mudas, acelera o desenvolvimento do

sistema radicular e aéreo das plantas, que contribui significativamente para o aumento da produção final (YONEZAWA, 2020, FONTENO, BILDERBACK 1993).

Nas últimas décadas, o setor agrícola vem ganhando destaque como um dos principais setores econômicos no Brasil. O cultivo excessivo e a busca pela qualidade no produto, faz com que a busca por tecnologias e melhorias cresçam, com isso, produtos com baixo custo, ecológico, biodegradáveis, com fácil utilização ganham forças nesse setor. As pesquisas relacionadas à eficiência dos hidrogéis vem crescendo nos últimos anos, esses estudos demonstram que os hidrogel para fins agrícolas são uma vertente promissora, pois tem uma alta capacidade em retenção de água e disponibilização para as plantas, capacidade de liberação controlada de insumos

agrícolas, além de ser biodegradáveis e ecológicos, seguros para a saúde, assim minimizando os impactos ambientais.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo, sintetizar e analisar o comportamento hidrofílico de hidrogéis biodegradáveis à base de poli (acrilamida-co-ácido acrílico), polissacarídeo e caulim para uma possível aplicação na retenção de água em solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os reagentes (com suas respectivas especificações) utilizados neste trabalho estão mostrados no Quadro 1.

Quadro 1. Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Reagentes	Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)	Obtenção
Monômero acrilamida	98	71,08	Dinâmica
N'N metilenobisacrilamida	98	154,17	Dinâmica
Cloreto de sódio	99	58,44	Dinâmica
Hidróxido de sódio	97	40,00	Dinâmica
Ácido acrílico	99	72,06	Éxodo Científica
Cloreto de ferro III	97	270,30	Dinâmica
Persulfato de amônio	99	228,19	Éxodo Científica
Goma guar	99	535,14	Éxodo Científica
Caulim	99	258,16	Éxodo Científica
Cloreto de bário	99	244,26	Éxodo Científica

Fonte: Elaborado pelos autores.

3.2 Síntese dos hidrogéis superabsorventes contendo polissacarídeo e caulim

Os hidrogéis de poli (ácido acrílico-co-acrilamida), polissacarídeo e duas concentrações diferentes de caulim 0 e 1% foram obtidos por meio de polimerização via radical livre. Os hidrogéis foram preparados com água deionizada (20 mL) e neutralizado com solução de hidróxido de sódio (60%, 1,4 mL). Em seguida, adicionou-se ácido acrílico concentrado (99%, 1 mL), goma guar (0,3 g,

1% m/V) e mantido em agitação constante (5 min.). Após este período, adicionou-se 0,3 g de caulim (1% m/V), em seguida 1,05 g de AAm (3,5% m/V). O agente de reticulação utilizado na síntese foi N, N-metileno-bisacrilamida (MBAAm) (0,089 g) e por fim, foi adicionado 7,6 mL de uma solução preparada com 0,024 g de persulfato de amônia como iniciador, totalizando 30 mL de solução. A Figura 4 sumariza o processo de síntese dos hidrogéis (YONEZAWA, 2020; TANAKA et al., 2023).

Figura 4. Fluxograma da preparação e síntese do hidrogel.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A solução obtida foi tampada com papel alumínio e incubada em banho maria (70 °C, 1 hora), a fim de se obter a polimerização. Após aquecimento, o béquer contendo a solução permaneceu em temperatura ambiente (24 horas). Em seguida, os hidrogéis foram purificados por meio de diálise com água deionizada durante 5 dias (troca a cada 24 horas). Nesse processo, os reagentes que não se polimerizaram e que não participaram da reação foram eliminados.

3.3 Grau de intumescimento (Q)

A capacidade de absorção dos hidrogéis foi analisada a partir de medidas de grau de intumescimento em água deionizada. Dada a Equação 1, o grau de intumescimento (Q) foi calculado pela massa do hidrogel intumescido (Mt) em tempos pré-estabelecidos e pela massa do hidrogel seco (Ms).

Para determinação de Q, os hidrogéis foram macerados e secos em estufa com temperatura controlada de 40 °C até a obtenção da massa constante, como observado na Figura 8.

Após essa etapa, pesou-se 0,03 g de polímeros superabsorventes secos e adicionou-se em pequenos saquinhos de chá.

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

É importante ressaltar que antes das análises de intumescimento os

saquinhos de chá foram pesados para determinação das massas seca e úmida para se obter os valores da quantidade de água absorvida pelos saquinhos de chá, com o propósito de adquirir os valores exatos da quantidade de água absorvida pelos polímeros superabsorventes. Em seguida, as amostras foram imersas em 200 ml de água deionizada e pesadas em períodos de tempos pré-determinados por 30 min.

3.4 Grau de intumescimento em soluções salinas

O grau de intumescimento dos hidrogéis superabsorventes também foram avaliados em soluções salinas. Foram preparadas três soluções de NaCl (0,05; 0,1 e 0,20 mol/L) em béquer de 250 mL. Posteriormente, foram realizadas a medição do grau de intumescimento em soluções salinas de NaCl (0,10 mol/L), BaCl₂ (0,10 mol/L) e FeCl₃ (0,10 mol/L). O procedimento experimental e a equação utilizada para determinar o grau de intumescimento foi a mesma descrito no Item 3.3.

3.5 Grau de intumescimento em solução de solo

Foram pesados 125 g de solo, coletado no terreno das Faculdades Integradas de Três Lagoas (AEMS), foi adicionado 500 mL de água destilada e mantido com agitação magnética durante 30 min, após estar completamente misturado, a solução foi filtrada com um

sistema de filtração a vácuo, conforme a Figura 5. O líquido filtrado apresentou aparência turva, devido às características do solo. Em seguida, as amostras de solução de solo foram adicionadas em recipientes devidamente fechadas e acondicionadas na geladeira, para futuramente serem utilizadas nas análises de intumescimento.

Para análise de intumescimento, a mistura de solo filtrada foi distribuída em seis béqueres de 250 mL. Os hidrogéis superabsorventes secos e triturados com 0 e 1 % de caulim, foram pesados e transferidos para os saquinhos de chá. Em seguida os saquinhos de chá contendo as amostras foram adicionados aos béqueres contendo a solução de solo, conforme mostrado na Figura 6, e

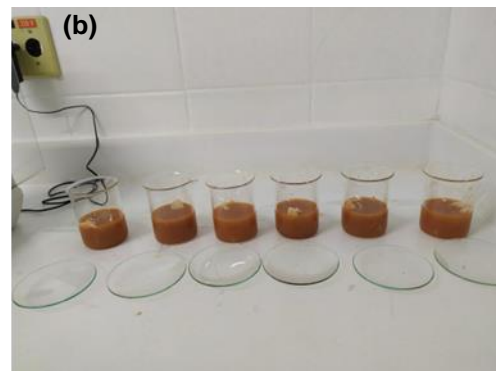
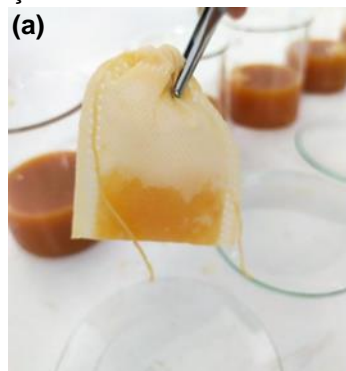
o grau de intumescimento foi medido de acordo com o Item 3.3.

Figura 5. Preparação da solução do solo.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 6. Grau de intumescimento em solução de solo. (a) saquinhos de chá contendo hidrogel superabsorvente e (b) béqueres contendo solução de solo filtrada a vácuo.



Fonte: Elaborado pelos autores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção e secagem dos hidrogéis superabsorvente

A Figura 7 mostra as características físicas antes e após o processo de diálise dos hidrogéis obtidos (item 3.2). Os hidrogéis intumescidos com água foram triturados e secos (item 3.3) para posterior determinação de Q (Figura 8).

4.2 Grau de intumescimento (Q) para os hidrogéis superabsorvente contendo 0 e 1 % de caulim

A avaliação do grau de

intumescimento (Q) assume relevância substancial ao se considerar uma aplicação no contexto agrônômico para um determinado material. Este parâmetro possibilita a obtenção de informações cruciais acerca da capacidade do hidrogel em absorver água, bem como soluções nutritivas. Neste estudo, os hidrogéis superabsorventes foram submetidos à análise em duas concentrações distintas de caulim, nomeadamente 0 e 1% de caulim. A absorção de água deionizada foi meticulosamente investigada por meio do grau de intumescimento (Q) em

relação ao tempo, enquanto o resultado do intumescimento em equilíbrio (Qeq) foi determinado mediante a ausência de

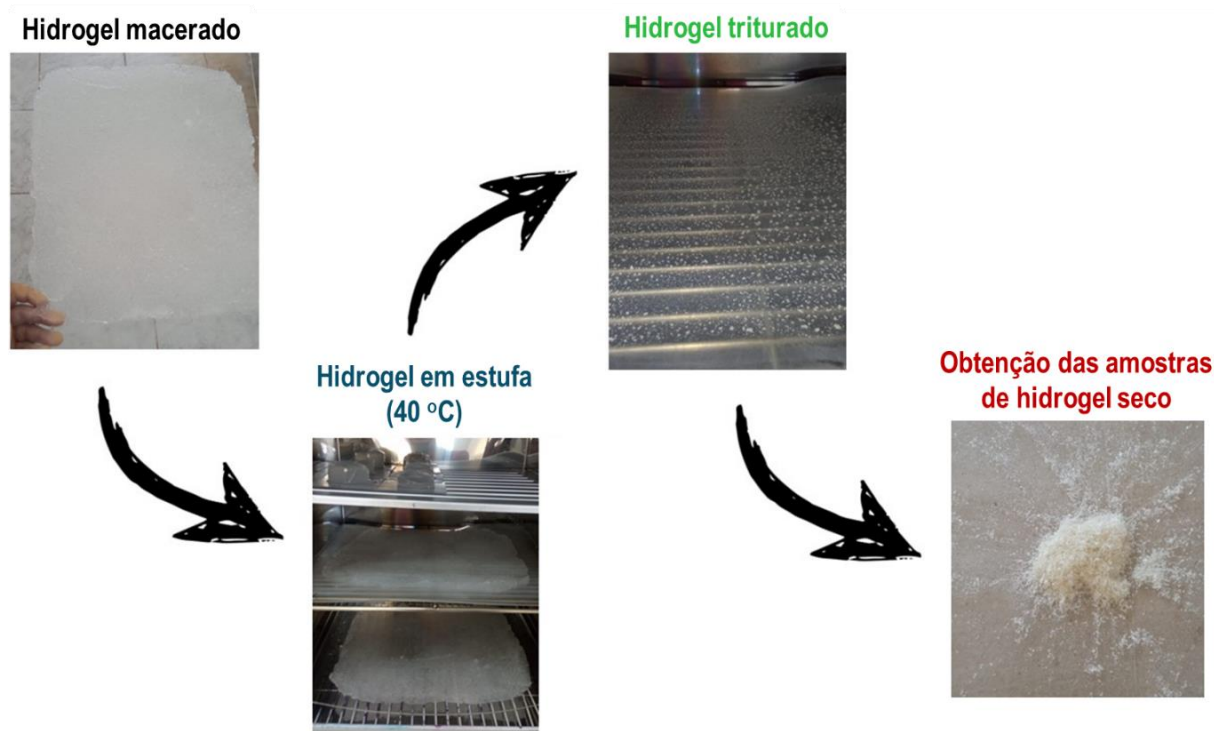
variação na massa do hidrogéis superabsorventes em um intervalo de tempo específico de 30 min.

Figura 7. Hidrogel antes de depois de 5 dias de diálise em água deionizada.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 8. Fluxograma da secagem do hidrogel e obtenção do hidrogel seco.



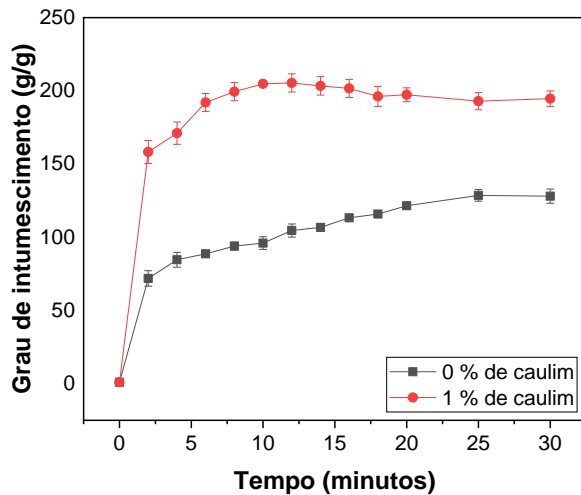
Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 9, é possível observar que o grau de intumescimento aumenta com presença de caulim na matriz polimérica. Ademais, é evidenciada uma absorção rápida de água nos primeiros 2 min. de análise, independentemente da presença do caulim da matriz polimérica, o grau de intumescimento foi descrito no Item 3.3, e demonstrado na Figura 5.

Para o hidrogel composto por 0 e 1

% de caulim, os valores de Qeq obtidos foram de 128 ± 4 g/g e 194 ± 4 g/g, respectivamente. O aumento do grau de intumescimento dos hidrogéis superabsorventes com o incremento de 1% de caulim pode estar relacionado com o acréscimo de grupamentos hidrofílicos disponíveis na matriz polimérica em razão do caráter hidrofílico do caulim (BRITO et al., 2013).

Figura 9. Grau de intumescimento em água deionizada para os hidrogéis 0 e 1 % de caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

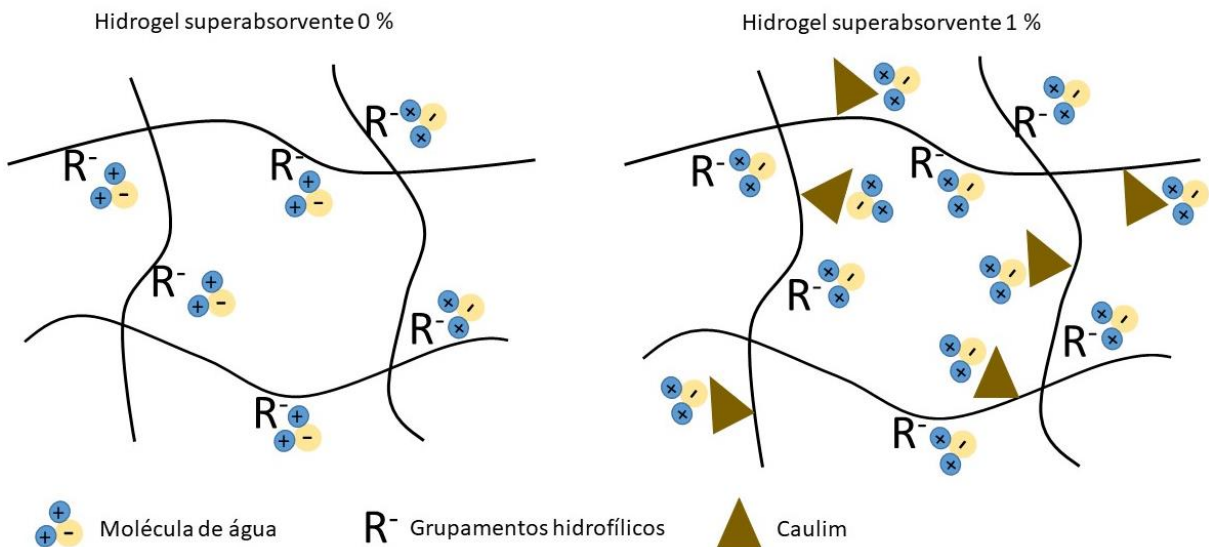
A Figura 10 mostra uma representação do intumescimento dos hidrogéis superabsorventes.

Este resultado corrobora com

Kundakci, Uzum, Karadag (2008), em que a incorporação de uma argila do tipo bentonita aumenta o percentual de intumescimento no equilíbrio dos hidrogéis compósitos analisado. Os autores Brito et al., (2013), relatam que a presença de caulim na matriz do hidrogel aumenta sua capacidade de intumescimento e que este resultado é devido a presença dos cátions e ânions presentes na argila e da pressão osmótica entre o polímero e a solução externa.

Segundo Macedo (2022), baixas concentrações de argilas adicionadas na matriz polimérica do hidrogel aumenta o grau de intumescimento devido as cargas superficiais negativas das argilas, tais cargas negativas provocam altas forças repulsivas entre os grupos iônicos do hidrogel, que resulta um aumento da expansão da rede polimérica.

Figura 10. Representação do intumescimento dos hidrogéis superabsorventes contendo 0 e 1 % de caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

4.3 Grau de intumescimento em meios salinos

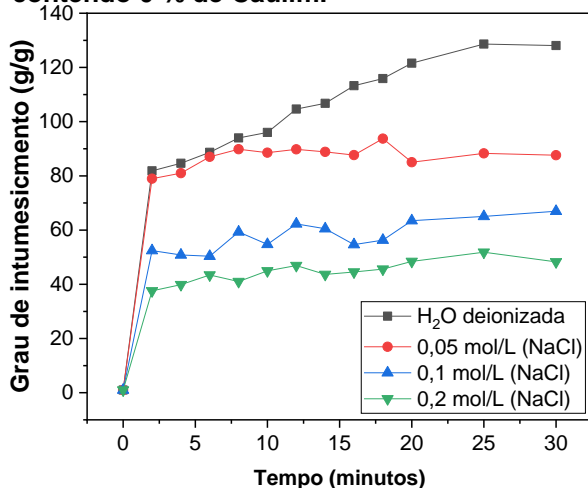
Os resultados do grau de intumescimento em relação ao tempo em água deionizada e diferentes concentrações salinas de NaCl (0,05, 0,1, 0,2 mol/L), para o hidrogel 0 e 1 % de caulim estão demonstrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. O grau de

intumescimento foi descrito no item 3.2, e demonstrado na Figura 7.

Observou-se que o grau de intumescimento foi afetado pela presença da solução salina em comparação com o intumescimento em água deionizada independente das amostras analisadas. Notou-se também que com o aumento da concentração de NaCl na solução, o

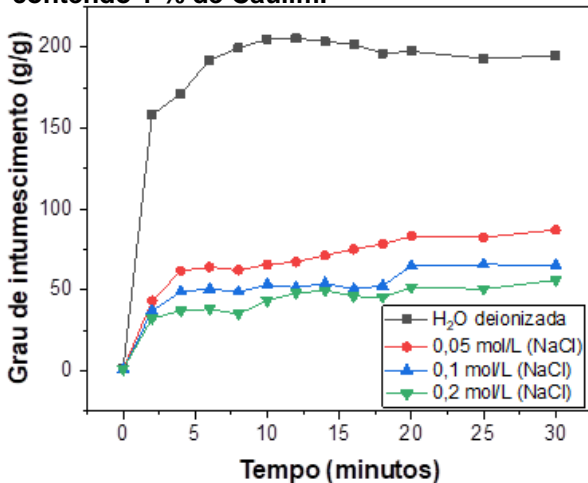
grau de intumescimento apresentou tendência em diminuir para ambos os hidrogéis analisados.

Figura 11. Grau de intumescimento em diferentes concentrações de NaCl para o hidrogel contendo 0 % de Caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 12. Grau de intumescimento em diferentes concentrações de NaCl para o hidrogel contendo 1 % de Caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Estes resultados, corroboram com os resultados descritos por Garcia, Moura e Aouada (2019), em que o meio salino de intumescimento influenciou a capacidade de absorção de água.

A diminuição do grau de intumescimento está relacionada com os cátions (Na^+) que interagem com os grupamentos aniônicos do caulim e da matriz polimérica, formando complexos iônicos,

está interação favorece a redução do fenômeno de repulsão eletrostáticas, o que contribui para a diminuição da expansão das cadeias poliméricas.

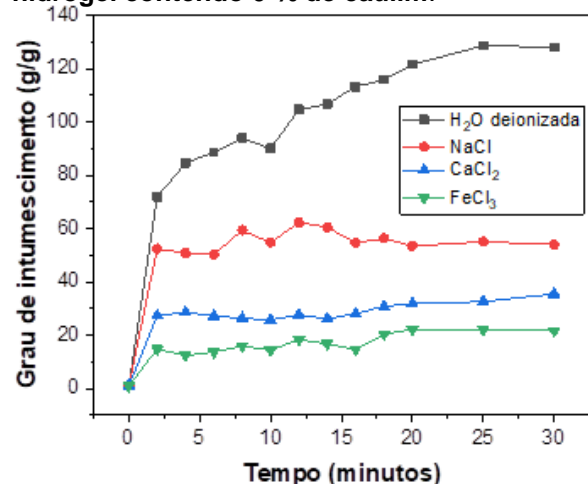
Segundo Magalhães (2009), a redução no intumescimento em NaCl ocorre devido a uma diminuição na diferença de pressão osmótica entre o gel e a solução externa, em decorrência de uma maior força iônica.

Os autores Bortolin et al., (2012) e Mahdavinia et al. (2004), descrevem também que os cátions resultantes da dissociação de NaCl podem interagir com os grupos carboxílicos e hidroxílicos, formando pares iônicos. Consequentemente, possíveis efeitos de repulsão eletrostática provocados pelos grupamentos são atenuados, dificultando a expansão das cadeias do hidrogel.

4.4 Grau de intumescimento em diferentes meios salinos

As Figuras 13 e 14 demonstram o grau de intumescimento do hidrogel na presença de 0 e 1 % de caulim em diferentes soluções salinas, NaCl, CaCl_2 e FeCl_3 , com concentrações fixas de 0,1 mol/L.

Figura 13. Grau de intumescimento em solução 0,1 mol/L de NaCl, CaCl_2 e FeCl_3 para o hidrogel contendo 0 % de caulim.

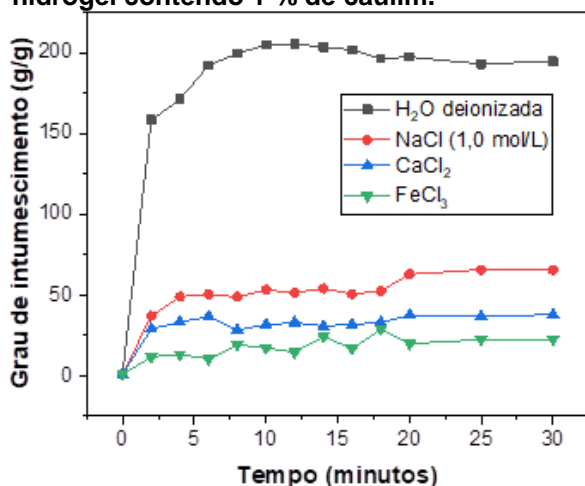


Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 13, o grau de intumescimento para o hidrogel contendo 0 % de

caulim nos dois primeiros minutos de análise são 71,8; 52,4; 27,3 e 14,7 g/g para os meios de intumescimento água deionizada, NaCl, BaCl₂ e FeCl₃, respectivamente. Na Figura 14, para o hidrogel contendo 1% de caulim, nos dois primeiros minutos são de 158,2; 37,0; 29,1 e 11,7 g/g, para os mesmos meios de intumescimento (H₂O, NaCl, BaCl₂ e FeCl₃), respectivamente. Observa-se que o intumescimento dos hidrogéis 0 e 1% é afetado pela carga dos cátions presentes no meio de intumescimento.

Figura 14. Grau de intumescimento em solução 0,1 mol/L de NaCl, CaCl₂ e FeCl₃ para o hidrogel contendo 1 % de caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

O grau de intumescimento em solução de FeCl₃ é significativamente menor quando comparado com as demais soluções, pois em solução o FeCl₃ se dissocia e produz cátions trivalentes, esta densidade de cargas positivas promove interações inter- e intramoleculares com a matriz polimérica dos hidrogéis analisados. Essa interação contribui para um aumento adicional na densidade de reticulações, resultando na redução da quantidade de grupos hidrofílicos livres na estrutura do hidrogel. Em outras palavras, os grupamentos aniônicos da estrutura dos hidrogéis interagem com os cátions trivalentes da solução salina provocando menor expansão das cadeias e conseqüentemente menor absorção de

água (SAKTHIVEL et al., 2018; BORTOLIN et al., 2012; AOUADA, 2009).

De acordo com Tanan et al. (2019), o grau de intumescimento dos hidrogéis diminui quando expostos em diferentes soluções salinas (NaCl, MgCl₂, CaCl₂ e FeCl₃). Os autores ainda relatam que quanto maior a carga do cátion, menor o intumescimento devido a formação de complexos inter- e intramoleculares resultante da interação dos cátions multivalentes com os grupamento iônicos da matriz do hidrogel.

Zhou et al. (2019) observaram também que a absorção de água diminui com o aumento da carga catiônica. Segundo os autores, este fenômeno pode ser explicado por uma diminuição na diferença de concentração de íons dissociados e entre a concentração de íons dentro dos hidrogéis, além de aumentar a reticulação interna (ligações cruzadas) contrinuindo para a diminuição do inchaço dos hidrogéis. Portanto, fica evidente que com o aumento da carga do cátion (Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺), maior é a interação com os grupamentos aniônicos das cadeias poliméricas, proporcionando uma menor expansão das cadeias e menor absorção de água.

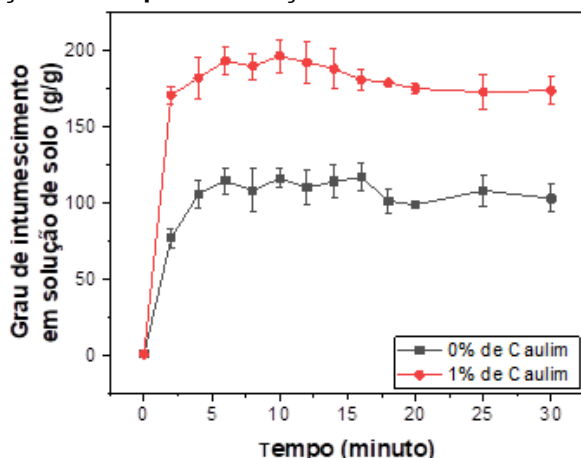
4.5 Grau de intumescimento em solução de solo

Para a análise do grau de intumescimento em solução de solo foram analisados os hidrogéis superabsorvente contendo 0 e 1 % de caulim imersos em solução de solo. A Figura 15 demonstra os resultados do grau de intumescimento em função do tempo em solução de solo e a Figura 16 apresenta o grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo e água deionizada.

Na Figura 15 é possível observar uma rápida absorção nos dois primeiros minutos de análise com um grau de intumescimento de ~ 77,3±6,1 g/g e 171,1±5,7 g/g em solução de solo para os hidrogéis superabsorvente contendo 0% e 1% de caulim, respectivamente. É

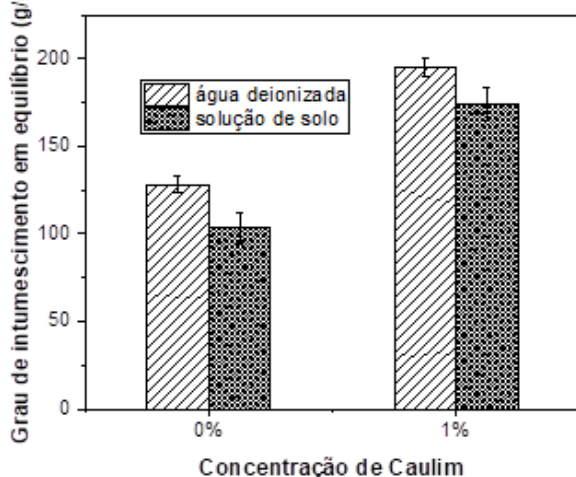
importante ressaltar também que os hidrogéis analisados entram em equilíbrio de intumescimento em aproximadamente oito minutos de análise, resultado importante quando se almeja sua aplicação na agricultura devido a sua rápida absorção de água, o grau de intumescimento foi descrito no Item 3.2.

Figura 15. Grau de intumescimento em função do tempo em solução de solo.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 16. Grau de intumescimento no equilíbrio (Qeq) dos hidrogéis em solução de solo e água deionizada com diferentes concentrações de caulim.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A Figura 16 demonstra um grau de intumescimento no equilíbrio de $\sim 103,2 \pm 9,1$ e $174,0 \pm 9,1$ g/g em solução de solo para os hidrogéis contendo 0 e 1 % de caulim, respectivamente. Para a água deionizada, o grau de

intumescimento em equilíbrio foi de $128,1 \pm 4,8$ e $194,6 \pm 5,3$ g/g para os hidrogéis com 0 e 1 % de caulim, respectivamente.

Os hidrogéis contendo 1% de caulim para ambos os meios de intumescimento demonstraram ser o melhor material em relação as propriedades hidrofílicas. Nota-se ainda que o grau de intumescimento no equilíbrio em solução de solo é menor que em água deionizada independente das amostras analisadas. Esta diminuição da absorção de água pode ser explicada pelos íons presentes na solução solo, estes íons presentes na solução de solo é em virtude da lixiviação durante a extração da solução de solo.

Estes resultados corroboram com os resultados obtidos nas análises de intumescimento em diferentes soluções salinas descritas no Item 4.3 e com os resultados descritos por Yonezawa (2020).

É importante destacar que mesmo que o intumescimento diminua em solução de solo, os resultados obtidos são promissores, pois é um indício de que os íons presentes no solo (Zn, Fe, Cu, Mn, K, Al, entre outros) estão presentes na matriz do hidrogel e podem ser disponibilizados para as plantas na forma de nutrientes.

5 CONCLUSÕES

A síntese dos hidrogéis de poli (ácido acrílico-co-acrilamida), goma guar e diferentes concentrações de caulim 0 e 1 % foram obtidos com êxito. Entretanto, foi possível observar também que devido ao alto grau de intumescimento os hidrogéis, demonstram uma baixa propriedade mecânica (quebradiço e frágil). Portanto, novos estudos devem ser realizados para melhorar a propriedade do material.

Os resultados do grau de intumescimento em água deionizada demonstraram-se conforme o esperado, apresen-

tando uma margem de intumescimento de $\sim 128\pm 4$ e 194 ± 5 g/g para os hidrogéis contendo 0 e 1% de caulim, respectivamente.

No que diz respeito ao grau de intumescimento em meios salinos, observou-se que com o aumento na concentração de NaCl o grau de intumescimento apresentou uma tendência em diminuir, possivelmente relacionado à quantidade de íons livres presentes na solução. Verificou-se também que o aumento da carga iônica na solução salina, influencia diretamente na absorção de água pelos hidrogéis superabsorventes.

Os resultados da utilização do hidrogel em solução de solo, com relação às suas características hidrofílicas, indicaram uma redução no comportamento de intumescimento devido à presença de diversas substâncias iônicas no meio. Portanto, os resultados de propriedades hidrofílicas apresentados neste estudo indicam claramente que os hidrogéis superabsorventes são materiais promissores e com potencial para aplicação na agricultura com condicionador de solo.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. E. B. O. Disponibilidade e demanda hídrica na produtividade da cultura do Eucalipto, 2009.

ALVES, T. V. G. Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-cometilcelulose como sistemas carreadores de cloridrato de propanolol. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

AOUADA, F. A. Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas. 124 f. 2009 Tese (Doutorado em Ciências na Área de Fisco - Química) – Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos,

São Carlos, 2009.

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

BASHIR, S. et al. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. Polymers, p. 12-2102, 2020.

BORTOLIN, A. et al. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. Polímeros, São Carlos, v. 22, n. 4, p. 311-317, 2012.

BRITO, C. W. Q. et al. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. Química. Nova, v. 36, n. 1, p. 40-45, 2013.

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

DELIGKARIS, K. et al. Hydrogelbased devices for biomedical applications. Sensors and Actuators B: Chemical, Lausanne, v. 147, n. 2, p. 765-774, 2010.

DEMINSKI L. H. Aplicação de hidrogel com doses de sulfato de potássio no desenvolvimento da soja. 2022. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR. 2022.

ERICKSON, R. E. US Patent No. 4.424.247. Washington: U.S. Patent and Trademark Office. 1984.

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

HAMIDI, M.; AZADI, A.; RAFIEI, P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, Amsterdam, v. 60, n. 15, p. 1638-1649, 2008.

HU W. et al. Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels. *Biomater Sci.* v. 7, p. 843-855, 2019.

IDRISSI, A. E. et al. Synthesis of urea-containing sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent-fertilizer hydrogel reinforced with carboxylated cellulose nanocrystals for efficient water and nitrogen utilization. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* v. 10, n. 5, p. 108-282, out. 2022.

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

KOUPAI, J. A.; ESLAMIAN, S. S.; KAZEMI, J. A. Enhancing the available water, LIU, C. et al. Borax crosslinked fenugreek galactomannan hydrogel as potential water-retaining agent in agriculture. *Carbohydrate Polymers.* v. 236, p. 89-103, 2022.

MACEDO, O. F. L. Síntese, caracterização e avaliação de hidrogéis superabsorventes copolimerizados empregados na liberação lenta de fertilizantes. 103 f. 2022 TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - Se, 2022.

MAGALHÃES, A. S. G. Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes

à base de acrilamida e acrilato de sódio. 205 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MALI, K.; DHAWALE, S. C.; DIAS, R. J. Síntese e caracterização de filmes de hidrogel de goma carboximetil-tamarindo usando ácido cítrico. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/pii/S0141813017312242?via%3DiHub#!>>. Acesso em: 27 maio 2020.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MENDONÇA, T. G. et al. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. *Water Resources and Irrigation.* v. 2, p. 87-92, Bahia, 2013.

MENG, Y. et al. Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 135, p. 1006-1019, 2019.

MÖNNIG, S. Superabsorbing additions in concrete: applications, modelling and comparison of different internal water sources. 168 f. 2009. Dissertation (Doctorate in Engineering) – Faculty of Civil and Environmental Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart, 2009.

MOURA, J. M. Placas cimentícias e pavers com incorporação de rejeitos da coleta seletiva do município de Blumenau/SC. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 18, n. 1, p. 345-359, jan. 2018.

MOURA, M. R. Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato-Ca²⁺ e poli(Nisopropil acrilamida), do tipo IPN e semi-IPN, 97 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) – Departamento de Química, Universidade

Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

NASCIMENTO, D. M. et al. Cellulose nanocrystals-reinforced core-shell hydrogels for sustained release of fertilizer and water retention. *Macromolecules*. v. 216, p. 24-31, set. 2022.

NASSER, R. O. et al. Correlação entre a capacidade de inchamento e as características estruturais de polímeros superabsorventes. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, v. 9, p.1-6, out. 2007.

OLAD, A.; DOUSTDAR, F.; GHAREKHAMI, H. Fabrication and characterization of a starch-based superabsorbent hydrogel composite reinforced with cellulose nanocrystals from potato peel waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, Iran, n.124962, maio 2020.

OROZCO R. S. et al. Valorization of superabsorbent polymers from used disposable diapers as soil moisture retainer. *International Journal of Research – Granthaalayah*, [S.I], p.105-117, maio 2017.

QIN, C. C. et al. Ultrahigh water-retention cellulose hydrogels as soil amendments for early seed germination under harsh conditions. *Journal of Cleaner Production*. v. 370, n. 10, out. 2022.

SAFARZADEH, H. et al. Adsorption ability evaluation of the poly(methacrylic acid- co-acrylamide)/cloisite 30B nanocomposite hydrogel as a new adsorbent for cationic dye removal. *Environmental Research*. v. 212, part. C, set. 2022.

SAVI, T. et al. Green roofs for a drier world: Effects of hydrogel amendment on substrate and plant water status. *Science of The Total Environment*. v. 490, p. 467-476, 2014.

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

SKRZYPCZAK, D. et al. Innovative bio-waste-based multilayer hydrogel fertilizers as a new solution for precision agriculture. *Journal of Environmental Management*. v. 321, nov. 2022.

SOUSA, H. R. et al. Innovative hydrogels made from babaçu mesocarp for technological application in agriculture. *Journal of Molecular Liquids*. v. 376, abr. 2023.

TANAN, W.; PANICHPAKDEE, J.; SAENGSUWAN, S. Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling/reshwelling and biodegradability. *European Polymer Journal*, [S.I], v. 112, p. 678-687, mar. 2019.

TANAKA, F. C. et al. Obtention, characterization and herbicide diquat carrier/release properties by nanocomposite hydrogels based on the polysaccharides and zeolite for future use in agriculture. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. v. 20, p. 1-13, dez. 2023

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

TRANI, P. E. et al. Avaliação de substratos para produção de mudas de alface. *Horticultura Brasileira*, v. 25, p. 256-260, Campinas, 2007.

VIEIRA, M. A.; PAULETTO, E. A. Evaluations on the physical attributes of the

carbonized rind of rice (*Oryza sativa* L.) and treated of conditioning polymer. *Bioscience Journal*. v. 25, p. 1-6, Uberlândia, 2007.

VUNDAVALLI, R. et al. Biodegradable nano- hydrogels in agricultural farming – alternative source for water resources. *Procedia Materials Science*, v. 10, p. 548-554, Guntur, 2015.

XU, L. et al. Conjoined-network rendered stiff and tough hydrogels from biogenic molecules. *Applied Sciences and Engineering*. v. 5, n. 2, fev. 2019.

YONEZAWA, U. G. Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça. 101 f. 2016. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais com área de concentração em química dos materiais). Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira – SP,

2016.

YONEZAWA, U. G. Desenvolvimento de nanocompósito híbridos baseados em hidrogéis e sua aplicação em mudas de caféiro transplantadas em solo. 140 f. 2020. Tese (Doutorado em ciência dos materiais com área de concentração em química dos materiais) Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira – SP, 2020.

ZAINAL, S. H. et al. Preparation of cellulose-based hydrogel: a review. *Journal of Materials Research and Technology*. v. 10, p. 935-952, fev. 2021.

ZHANG, Y. et al. Hydrochar-embedded carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogel as stable soil water retention and nutrient release agent for plant growth. *Journal of bioresources and bio-products*. v. 7, n. 2, p. 116-127, maio 2022.