



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – PPGCM
CÂMPUS SOROCABA



Joelen Osmari da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) PARA LIBERAÇÃO DE NPK E RETENÇÃO DE ÁGUA EM
SOLO**

Sorocaba

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – PPGCM
CÂMPUS SOROCABA



Joelen Osmari da Silva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) PARA LIBERAÇÃO DE NPK E RETENÇÃO DE ÁGUA EM SOLO

Defesa de tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, como exigência parcial para obtenção do título de doutora em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientador: Prof. Dr. André Martins Senna

Financiamento: Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2019/19401-1.

Sorocaba

2023

Silva, Joelen Osmari da

Síntese e caracterização de hidrogel de poli (álcool
vinílico) para liberação de NPK e retenção de água em
solo / Joelen Osmari da Silva -- 2023.
144f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Roberto Botaro

Banca Examinadora: Elaine Conceição de Oliveira,
Daniel Komatsu, Luciana Sgarbi Rossino, Aparecido
Junior de Menezes

Bibliografia

1. Síntese e caracterização de hidrogel de PVA. 2.
Aplicação em liberação controlada de água e NPK. I.
Silva, Joelen Osmari da. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Joelen Osmari da Silva, realizada em 21/12/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro (UFSCar)

Prof. Dr. Elaine Conceição de Oliveira (Fatec-SO)

Prof. Dr. Daniel Komatsu (Fatec-SO)

Profa. Dra. Luciana Sgarbi Rossino (Fatec-SO)

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

*Dedico este trabalho à minha família,
sempre presente e disposta a me apoiar em
todas as dificuldades e aos amigos,
responsáveis pelo incentivo e por aliviar a
pressão em muitos momentos.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que permitiu a realização deste trabalho, abrindo portas e caminhos.

À minha mãe Rosmeire e tia Rosmira por estarem sempre presentes, me apoiando incondicionalmente ao longo do percurso e em mais esta etapa.

Ao meu namorado Leandro, pelo amor, carinho e acima de tudo pela compreensão quando por muitas vezes não pude estar presente.

Ao meu orientador Vagner Roberto Botaro por sua competência, confiança, dedicação e incentivo e ao meu co-orientador André Martins Senna por me apresentar esta área de estudos e pelos auxílios na síntese e aplicação do HPVA.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos – GPML: André, Karina, Jéssica, Roberta e Vitor por todo o apoio ao longo deste e outros trabalhos, pela disponibilidade, parceria e amizade.

Aos usuários do laboratório de materiais lignocelulósicos, em especial ao professor Fabio Minoru Yamaji e membros do Grupo de Pesquisa em Biomassa e Bioenergia, pelos diversos auxílios ao longo deste trabalho.

À professora Eliana Duek e todos os pesquisadores e funcionários do laboratório de biomateriais da PUC-So por estarem sempre disponíveis em realizar análises, sem as quais este trabalho não seria possível.

Às professoras Silvia e sua aluna Alana pelo conhecimento compartilhado e por estarem sempre disponíveis para parcerias.

Ao programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais e Professores.

A todos os meus ex-professores, pois possibilitaram, cada um à sua maneira, a realização deste sonho.

Às agências de fomento CNPQ, CAPES e FAPESP pelos auxílios financeiros. Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. A autora também agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, processo nº 2019/19401-1.

*“Se você só fizer o que sabe não vai ser nada além do
que já é”*

(Kung fu Panda, 2008).

“É imaginando a mudança que se começa a mudar”

(Braulio Bessa – Poesia “Imaginando a paz”).

RESUMO

SILVA, J. O. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) PARA LIBERAÇÃO DE NPK E RETENÇÃO DE ÁGUA EM SOLO. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais - PPGCM) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

Em 2050 a população mundial será de mais de 9 bilhões de pessoas e para atender a essa crescente demanda alimentícia será necessário aumentar a produção de alimentos em pelo menos 60%. Para sanar tais problemas, cada vez mais têm sido utilizados fertilizantes em plantações, muitas vezes de maneira indiscriminada, resultando em diversos impactos ambientais. Como possível solução para sanar ou reduzir os impactos ambientais oriundos da utilização incorreta de fertilizantes e desperdício de água, tem surgido novas tecnologias, dentre elas, uma das mais promissoras é a utilização de hidrogéis no solo, pois alguns possuem propriedade de grande absorção e liberação gradativa de água e potencial para ligarem-se a diversas substâncias, possibilitando a liberação controlada de fertilizantes. Desta forma, este trabalho visa à síntese e a caracterização de hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVA) para aplicação em uso racional de água e liberação de fertilizantes NPK em solo. Os hidrogéis foram chamados de HPVA e sintetizados em diferentes proporções considerando a estequiometria em mol de OH livre presentes no PVA por mol de EDTAD, sendo 10:1, 20:1 e 100:1. Foram caracterizados por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG) e capacidade de intumescimento. O HPVA mais estável foi testado para absorção e liberação de NPK em solo e teve suas características de biodegradação e fitotoxicidade avaliadas, demonstrando capacidade de liberação controlada de água e NPK em solo em plantação de mudas de feijoeiro e não demonstrando ser fitotóxico, além de ser biodegradável. Portanto, o HPVA demonstrou ser um material promissor para uso racional de água e liberação de fertilizantes em solo.

Palavras-chave: Hidrogel, PVA, EDTAD, liberação de NPK, liberação de água.

ABSTRACT

SILVA, J. O. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL HYDROGEL FOR NPK RELEASE AND WATER RETENTION IN SOIL**. Thesis (Doctorate in Materials Sciences in the Postgraduate Program in Materials Sciences - PPGCM) – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2023.

In 2050 the world population will be more than 9 billion people and to meet this growing food demand it will be necessary to increase food production by at least 60%. To solve these problems, fertilizers are increasingly being used on plantations, often indiscriminately, resulting in various environmental impacts. As a possible solution to remedy or reduce environmental impacts arising from the incorrect use of fertilizers and waste of water, new technologies have emerged, among them, one of the most promising is the use of hydrogels in the soil, as some have great absorption and release properties. gradual release of water and potential to bind to various substances, enabling the controlled release of fertilizers. Therefore, this work aims at the synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) (PVA) hydrogels for application in rational use of water and release of NPK fertilizers in soil. The hydrogels were called HPVA and synthesized in different proportions considering the stoichiometry in moles of free OH present in PVA per mole of EDTAD, being 10:1, 20:1 and 100:1. They were characterized by Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG) and swelling capacity. The most stable HPVA was tested for absorption and release of NPK in soil and had its biodegradation and phytotoxicity characteristics evaluated, demonstrating the capacity for controlled release of water and NPK in soil in a bean seedling plantation and not proving to be phytotoxic, in addition to being biodegradable. Therefore, HPVA demonstrated to be a promising material for rational use of water and release of fertilizers into soil.

Keywords: Hydrogel, PVA, EDTAD, NPK release, water release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: segmento de cadeia carbônica do poli (álcool vinílico) com 87,7% hidrólise contendo o monômero em A, grupo hidroxila em B e grupo acetato em C.....	20
Figura 2: Tautomerização do mero de poli (álcool vinílico) para acetaldeído.....	20
Figura 3: Rota química para a obtenção do poli (álcool vinílico) (PVA)	21
Figura 4: Reação de formação do EDTA em A, obtenção do EDTA ácido em B e do EDTAD em C.....	23
Figura 5: Ligações cruzadas em um polímero termorrígido.	24
Figura 6: Rede polimérica tridimensional.	25
Figura 7: Principais classificações dos hidrogéis.....	27
Figura 8: Estrutura da unidade repetitiva (mero) teórica do HPVA.	33
Figura 9: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 200 dias.....	43
Figura 10: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 6 dias.....	44
Figura 11: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 360 min.	45
Figura 12: Hidrogéis HPVA secos e intumescidos.	46
Figura 13: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 10:1	47
Figura 14: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 20:1	47
Figura 15: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 100:1	48
Figura 16: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 5 °C	49
Figura 17: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 20 °C	50
Figura 18: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 30 °C	50
Figura 19: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 40 °C	51
Figura 20: Porcentagem de intumescimento no equilíbrio em diferentes temperaturas	52
Figura 21: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 10:1 em diferentes solventes.	54
Figura 22: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 20:1 em diferentes solventes.	55
Figura 23: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 100:1 em diferentes solventes.	56
Figura 24: Densidade dos hidrogéis HPVA comparadas ao PVA.	57
Figura 25: Hidrogel HPVA 10:1 seco e intumescido.....	58
Figura 26: Espectros de FTIR do EDTAD, PVA, HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1.	60

Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1 (500X).....	63
Figura 28: Curvas termogravimétricas (TG) dos HPVAs e seus constituintes	64
Figura 29: Curvas das derivadas termogravimétricas (DTG) dos HPVAs e seus constituintes	65
Figura 30: Relação entre crescimento ou produtividade e quantidade de nutriente do tecido vegetal.....	80
Figura 31: Influência do pH do solo na disponibilidade de nutrientes em solos orgânicos.	81
Figura 32: Absorção e liberação dos nutrientes NPK pelos hidrogéis.....	86
Figura 33: Curva analítica da complexação do NH_4^+	88
Figura 34: Curva analítica do P_2O_5^-	89
Figura 35: Esquema do teste de liberação controlada em solo com mudas de feijoeiro.....	93
Figura 36: Respirômetro de Bartha	95
Figura 37: Quantificação do CO_2 produzido.	96
Figura 38: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L	98
Figura 39: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L ..	99
Figura 40: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L	100
Figura 41: Massa de NH_4^+ absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	101
Figura 42: Absorção de P_2O_5^- em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L	102
Figura 43: Absorção de P_2O_5^- em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L	103
Figura 44: Absorção de P_2O_5^- em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L	104
Figura 45: Massa de P_2O_5^- absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	105
Figura 46: Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L	106
Figura 47: Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L	106
Figura 48: Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L	107
Figura 49: Massa de K_2O^+ absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	108
Figura 50: Esquema da interação do NPK com a molécula de HPVA	109

Figura 51: Variação da massa absorvida entre os nutrientes NPK nas diferentes concentrações de solução	109
Figura 52: Moléculas dos nutrientes NPK e suas respectivas massas molares.....	110
Figura 53: Variação no percentual de intumescimento com relação à concentração da solução de NPK	111
Figura 54: Comparação entre os resultados obtidos por UV-vis e fotometria de chama com a diferença de massas	112
Figura 55: FTIR do HPVA, NPK 10:10:10 e HPVA com NPK absorvido em diferentes concentrações.....	113
Figura 56: MEV/EDS dos HPVAs após absorção de NPK em diferentes concentrações	114
Figura 57: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 1 mL/L	115
Figura 58: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 100 mL/L.....	116
Figura 59: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 1000 mL/L.....	117
Figura 60: Massa de NH_4^+ liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	118
Figura 61: Liberação de P_2O_5^- em água após absorção em solução com concentração de 1 mL/L	119
Figura 62: Liberação de P_2O_5^- em água após absorção em solução com concentração de 100 mL/L.....	120
Figura 63: Liberação de P_2O_5^- em água após absorção em solução com concentração de 1000 mL/L.....	121
Figura 64: Massa de P_2O_5^- liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	121
Figura 65: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L.....	122
Figura 66: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L.....	123
Figura 67: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L.....	123
Figura 68: Massa de K_2O^+ liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK	124

Figura 69: Variação da massa liberada entre os nutrientes NPK nas diferentes concentrações de solução	125
Figura 70: Teor de água presente nas mudas de feijoeiro	126
Figura 71: Mudanças de feijoeiro com e sem irrigação.....	126
Figura 72: Raízes das mudas de feijoeiro aderidas ao HPVA.....	127
Figura 73: Mudanças de feijoeiro apresentando clorose devido à falta de nutrientes no solo ...	128
Figura 74: Diferença de massa entre os grupos de mudas de feijoeiro com relação à concentração da solução de NPK absorvida e liberada pelo HPVA	128
Figura 75: Percentual de crescimento dos feijoeiros de acordo com a liberação de NPK pelo HPVA	129
Figura 76: Análise de fitotoxicidade do HPVA sem NPK e com NPK em diferentes concentrações.....	130
Figura 77: Produção de CO ₂ decorrente da biodegradação do PVA e HPVA durante 354 dias	132
Figura 78: Somatória da produção de CO ₂ em 364 dias decorrente da biodegradação	133
Figura 79: Teste de biodegradação utilizando diferentes porcentagens da capacidade de campo	135
Figura 80: Somatória da quantidade de CO ₂ emitida em grupos com diferentes capacidades de campo	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções de PVA para EDTAD para obtenção dos HPVAs.....	33
Tabela 2: Parâmetros de solubilidade de alguns solventes.....	36
Tabela 3: Densidade da água em diferentes temperaturas.....	38
Tabela 4: Grau de pureza do EDTAD	42
Tabela 5: Coeficientes angulares e coeficientes de correlação para os hidrogéis em diferentes temperaturas.....	52
Tabela 6: Índices de correlação de Pearson.....	52
Tabela 7: Porcentagem de absorção de água no equilíbrio	53
Tabela 8: Percentual de intumescimento (S%) e coeficiente de intumescimento (Q) dos hidrogéis HPVA	56
Tabela 9: Volume dos hidrogéis secos e intumescidos.	58
Tabela 10: Parâmetros de solubilidade.....	59
Tabela 11: Principais bandas características do EDTAD e suas atribuições.....	60
Tabela 12: Principais bandas características do PVA e suas atribuições.	61
Tabela 13: Principais bandas características dos hidrogéis HPVAs e suas atribuições.	62
Tabela 14: Resultados da Termogravimetria.....	65
Tabela 15: Nutrientes minerais essenciais.....	77
Tabela 16: Grupos do teste de liberação controlada em solo com mudas de feijoeiro	93
Tabela 17: Densidade aparente, umidade residual, capacidade de campo e pH dos solos....	125
Tabela 18: Valores da liberação de CO ₂ (mg e mol), carbono biodegradado (mol) e quantidade de átomos de carbono quebrados devido à biodegradação.....	133

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	17
2	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	ARTIGO 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) ENTRECruzADO COM DIANIDRIDO DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO (EDTAD)	19
3.1.	INTRODUÇÃO.....	19
3.2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.2.1	Poli (álcool vinílico) (PVA)	20
3.2.2	Agente Reticulante EDTAD	22
3.2.3	Ligações cruzadas e Redes Poliméricas	24
3.2.4	Hidrogéis	26
3.2.5	Hidrogéis neutros, iônicos (aniônicos ou catiônicos) ou anfóteros	27
3.2.6	Hidrogéis de PVA.....	28
3.2.7	Processos de absorção de água pelos hidrogéis.....	30
3.3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.3.1	Síntese do EDTAD (dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético).....	31
3.3.2	Determinação do grau de pureza do EDTAD.....	31
3.3.3	Síntese dos hidrogéis HPVA	32
3.3.4	Neutralização e Moagem do HPVA	34
3.3.5	Cinética de Intumescimento	34
3.3.6	Isotermas de absorção de água	34
3.3.7	Determinação dos parâmetros de solubilidade	35

3.3.8	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.3.10	Termogravimetria (TG).....	41
3.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.4.1	Determinação do grau de pureza do EDTAD.....	42
3.4.2	Cinética de Intumescimento	42
3.4.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
3.4.5	Termogravimetria (TG).....	64
3.5.	CONCLUSÃO.....	68
	REFERÊNCIAS	69
4	ARTIGO 2 - Aplicação de hidrogel de poli (álcool vinílico) como substrato para liberação de NPK e água em plantações.....	75
4.1.	INTRODUÇÃO.....	75
4.2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	76
4.2.1	Uso racional de água em solo.....	76
4.2.2	Fertilizantes	76
4.2.3	Deficiências minerais em plantas	79
4.2.4	Problemas ambientais resultantes da utilização incorreta de fertilizantes.....	81
4.2.5	Hidrogéis para liberação de água e nutrientes em solo	83
4.3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
4.3.1	Síntese dos hidrogéis HPVA	85
4.3.2	Testes de absorção de NPK	85
4.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	89

4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva (EDS)	90
4.3.5	Testes de liberação de NPK em água	90
4.3.6	Coleta e preparo das amostras de solo.....	90
4.3.7	Teste de liberação água e NPK em solo contendo mudas de feijoeiros	92
4.3.8	Análise de fitotoxicidade	93
4.3.9	Análise de biodegradação.....	94
4.3.10	Análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA.....	97
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
4.4.1	Testes de absorção de NPK	98
4.4.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	112
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva (EDS)	114
4.4.4	Testes de Liberação de NPK	115
4.4.5	Densidade aparente, umidade residual, capacidade de campo e pH.	125
4.4.6	Teste de liberação água e NPK em solo contendo mudas de feijoeiros	125
4.4.7	Análise de fitotoxicidade	129
4.4.8	Análise de Biodegradação	131
4.4.9	Análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA.....	134
4.5.	CONCLUSÃO.....	137
	REFERÊNCIAS	138
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	143

1 INTRODUÇÃO GERAL

O aumento constante da população mundial e a conseqüente demanda por alimentos têm colocado em evidência a necessidade urgente de desenvolver tecnologias que garantam maior produtividade agrícola, aliada à preservação dos recursos naturais. Nesse cenário, tanto a escassez hídrica quanto o uso indiscriminado de fertilizantes representam desafios críticos para a sustentabilidade da produção agrícola. A busca por soluções inovadoras que permitam reduzir desperdícios e mitigar impactos ambientais tornou-se, portanto, essencial.

Entre as alternativas emergentes, os hidrogéis têm se destacado devido à sua capacidade singular de absorver e liberar água e nutrientes de forma controlada, favorecendo o equilíbrio entre disponibilidade de recursos e desenvolvimento vegetal. o poli (álcool vinílico) (PVA), em especial, reúne características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e versatilidade que o tornam um candidato promissor para o desenvolvimento de materiais funcionais aplicados ao setor agrícola.

O presente trabalho dedicou-se à síntese e caracterização de hidrogéis de PVA entrecruzados com EDTAD em diferentes proporções, buscando compreender suas propriedades estruturais, físico-químicas e funcionais. A partir de técnicas como FTIR, MEV e termogravimetria, foi possível correlacionar a estrutura obtida com a capacidade de intumescimento, absorção e liberação de nutrientes. além disso, a aplicação prática em solo, com avaliação da retenção de água, liberação controlada de NPK, biodegradabilidade e fitotoxicidade, ofereceu uma visão integrada do potencial dos hidrogéis desenvolvidos.

Assim, este estudo não apenas contribui para o avanço do conhecimento científico sobre hidrogéis poliméricos, mas também aponta caminhos concretos para a agricultura sustentável, oferecendo soluções que aliam inovação, eficiência e responsabilidade ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo efetuar a síntese de hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVA) para futura aplicação em liberação controlada de NPK e uso racional de água para utilização na produção de alimentos, sintetizando também seu agente reticulante, o EDTAD. Foram sintetizados hidrogéis com diferentes graus de entrecruzamento, a fim de verificar qual apresentaria melhores propriedades para a aplicação em questão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Sintetizar hidrogel de PVA entrecruzado com EDTAD em diferentes proporções estequiométricas.
- Caracterizar os hidrogéis HPVA através das técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Termogravimetria (TG) e capacidade de intumescimento.
- Analisar seu comportamento quanto à biodegradação em solo e avaliação de fitotoxicidade.
- Avaliar a capacidade do HPVA em absorver e liberar NPK.
- Avaliar a capacidade do HPVA para retenção de água em solo.
- Testar o HPVA como substrato para liberação de NPK em plantação de feijoeiros mediante análise do desenvolvimento geral das plantas.

3 ARTIGO 1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) ENTRECruzADO COM DIANIDRIDO DO ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO (EDTAD)

3.1. INTRODUÇÃO

O primeiro hidrogel foi relatado em 1960, tendo como base o poli (2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA). Foi desenvolvido com a intenção de que fosse aplicado como um biomaterial para aplicação oftalmológica. As principais propriedades descritas foram: estabilidade da forma e maciez semelhantes às do tecido mole circundante, estabilidade bioquímica, ausência de extraíveis, alta permeabilidade para nutrientes solúveis em água e metabólitos através da interface tecido-biomaterial (Kopecek, 2009).

Hidrogel é um gel formado por uma rede tridimensional de polímeros e copolímeros hidrofílicos. Possuem composição reticulada, o que impede a dissolução dos mesmos em água, fazendo com que absorvam de 70 a 90% da sua massa em água e expandindo-se (Botaro, Santos e Oliveira, 2009).

Os hidrogéis são uma classe de materiais que possuem propriedades variadas, podendo ser modificadas alterando-se o polímero base, agente reticulante, tipo de reticulação e proporção entre polímero e agente reticulante. Isso permite que seja aplicado em diversas áreas e para diversas aplicações.

Na agricultura, diversas pesquisas têm focado no desenvolvimento de hidrogéis para liberação de água, nutrientes e pesticidas, que se produzidos comercialmente permitiriam uma redução no consumo de água, liberação de fertilizantes diretamente nas raízes das plantas, resultando em redução dos custos de plantação e menor impacto ambiental e redução dos impactos dos pesticidas devido à aplicação em grandes áreas.

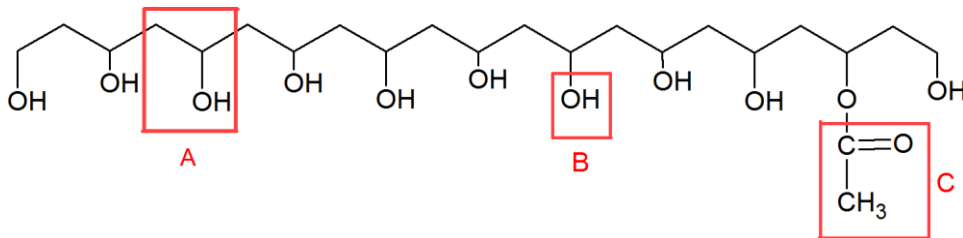
Desta forma, este trabalho foi dedicado à síntese de hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVA) entrecruzados com (dianidrido de ácido etilenodiaminotetracético) EDTAD em diferentes razões molares, sendo 10:1, 20:1 e 100:1 (10, 20 ou 100 mols de OH livre do PVA para 1 mol de EDTAD), com o intuito de verificar qual a melhor composição para aplicação futura em retenção de água em solo e liberação controlada de NPK.

3.2. REFERENCIAL TEÓRICO

3.2.1 Poli (álcool vinílico) (PVA)

O poli (álcool vinílico) (PVA), é chamado de poli (vinil álcool) de acordo com a nomenclatura da IUPAC, mas também é conhecido como polivinol ou homopolímero de etenol. Um segmento de cadeia carbônica do poli (álcool vinílico) com 87,7% de hidrólise está na Figura 1, demonstrando o mero em A, grupo hidroxila em B, inserido devido à reação de hidrólise do poli acetato de vinila e o grupo acetato em C.

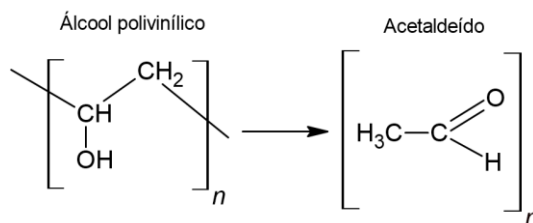
Figura 1: segmento de cadeia carbônica do poli (álcool vinílico) com 87,7% hidrólise contendo o monômero em A, grupo hidroxila em B e grupo acetato em C.



Fonte: autoria própria

O PVA foi sintetizado por Herrman e Haehnel em 1924 através da hidrólise do poli (acetato de vinila), cuja rota sintética ainda é a mais utilizada (Marten, 1985). Tendo em vista que seu monômero é instável, e se tautomeriza para a forma de acetaldeído, também chamado de etanal (Rasia, 2014). A figura que demonstra a tautomerização do mero de poli (álcool vinílico) para acetaldeído está na Figura 2.

Figura 2: Tautomerização do mero de poli (álcool vinílico) para acetaldeído.

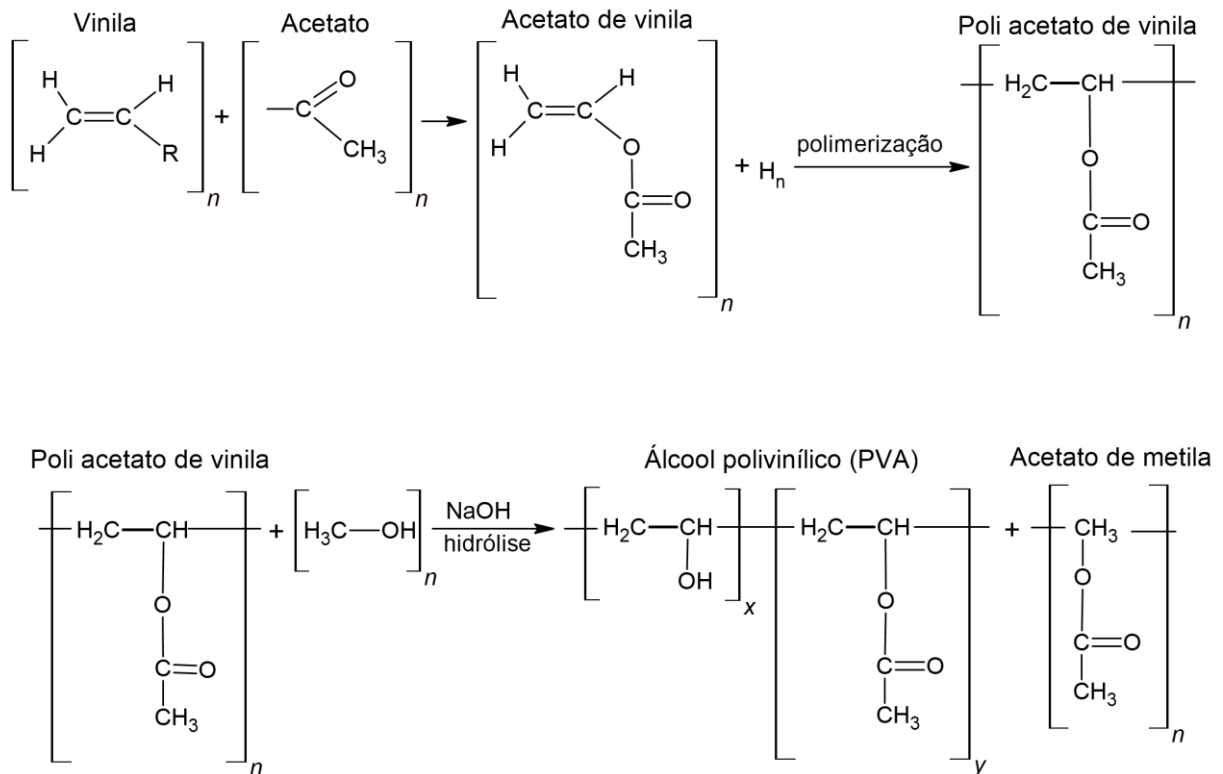


Fonte: autoria própria

Desta forma, o PVA é sintetizado a partir da polimerização radicalar do monômero de acetato de vinila para poli acetato de vinila (PVAc), seguida pela reação de hidrólise dos grupos

acetato, resultando em uma cadeia carbônica simples, contendo grupos hidroxila como radicais. Entretanto, a reação de hidrólise não é completa, assim, o poli (álcool vinílico) é sempre um copolímero de PVA e PVAc cujo grau de hidrólise depende da extensão e eficiência da reação (Rasia, 2014; Costa Jr. e Mansur, 2008). A reação completa está na Figura 3.

Figura 3: Rota química para a obtenção do poli (álcool vinílico) (PVA)



Fonte: autoria própria

O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, atóxico, solúvel em água, biodegradável, biocompatível e com excelentes propriedades formadoras de filmes (Moraes *et al.*, 2008, Chen *et al.*, 2017). Este polímero é amplamente utilizado em indústrias, devido às suas propriedades adesivas, boa resistência à solventes, óleos e graxas, resistência à passagem de oxigênio, boas características interfaciais e ótimas propriedades mecânicas, além de ser um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água (Aranha e Lucas, 2001).

Suas propriedades dependem do grau de polimerização, do grau de hidrólise e da temperatura durante o processo de dissolução. É solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos, inclusive a água. Contudo, no PVA totalmente hidrolisado, decorrente do alto número de hidroxilas presentes, formam-se ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que o tornam insolúvel a frio, inclusive em solventes altamente polares como água e

dimetilsulfóxido (DMSO) (Finch, 1973), sendo necessário fornecer mais energia ao sistema para a dissolução da fase cristalina mediante quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (Aranha e Lucas, 2001).

De acordo com Aranha e Lucas (2001), para o PVA com 98% de hidrólise a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização, enquanto para o PVA com 88% de hidrólise a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização.

O PVA pode ser classificado com relação ao grau de hidrólise, como parcialmente ou completamente hidrolisado e com relação ao grau de polimerização, como baixa viscosidade (5 cp), média viscosidade (20 a 30 cp) e alta viscosidade (40 a 50 cp) (Finch, 1973).

O PVA é o único polímero biodegradável tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias (Matsumura *et al.*, 1999). Sua degradação, de forma geral, é lenta devido aos grupos acetatos residuais, assim, quanto maior o grau de hidrólise, mais rápida será a sua degradação (Chen *et al.*, 2017).

3.2.2 Agente Reticulante EDTAD

Os agentes reticulantes são moléculas de menor massa molar do que o segmento da cadeia principal localizada entre duas ligações cruzadas consecutivas, apresentando no mínimo dois grupos funcionais responsáveis pelas ligações entre as cadeias poliméricas, resultando em uma rede tridimensional interconectada. (Costa Jr. e Mansur, 2008).

A reticulação é uma reação de ligação entre o agente entrecruzador e as cadeias poliméricas que pode ocorrer tanto entre cadeias poliméricas já sintetizadas quanto durante a reação de polimerização (Senna, 2015).

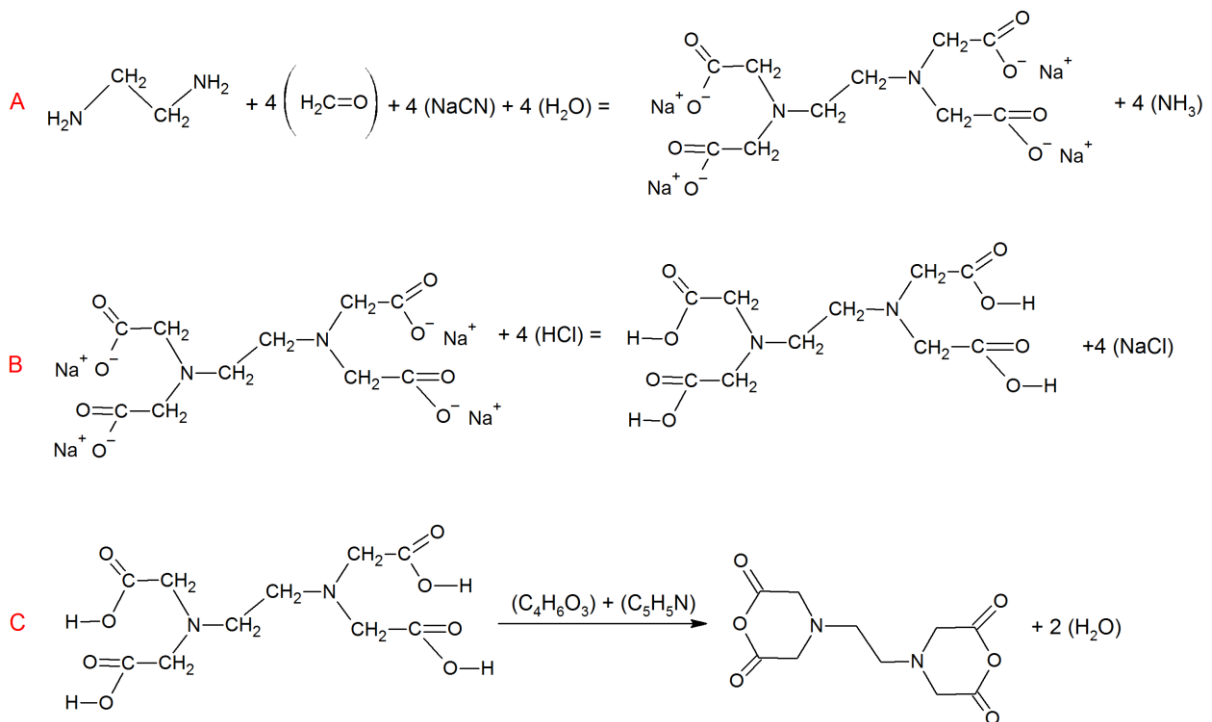
Dentre os muitos possíveis agentes entrecruzadores ou reticulantes, está o EDTAD (dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético) um composto utilizado como estabilizante em alimentos industrializados, medicamentos e produtos de higiene, atualmente também utilizado como agente entrecruzador de cadeias poliméricas para a síntese de hidrogéis.

O EDTAD tem sido utilizado como agente entrecruzador em hidrogéis devido aos grupos de ácido carboxílico presentes em suas extremidades, que são altamente reativos com os grupos químicos de carga negativa como o OH e outros utilizados na síntese de hidrogéis. A reação de reticulação ocorre pela abertura do anel na ligação C-O, possibilitando a formação de hidrogéis anfóteros, uma vez que possui grupos de ácido carboxílico, que por ser um ânion,

podem ligar-se a grupos positivos e grupos amina protonados, que por serem cátions, podem ligar-se a grupos negativos.

O EDTAD é derivado do EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), que por sua vez, é sintetizado a partir da reação de etilenodiamina, metanal, cianeto de sódio e água, resultando no EDTA tetrassódico, liberando amônia como subproduto (etapa A - Figura 4). O EDTA tetrassódico, por sua vez, reage com ácido clorídrico para que ocorra a protonação dos grupos de ácido carboxílico, resultando no EDTA ácido, liberando cloreto de sódio como subproduto (etapa B - Figura 4). Após a obtenção do EDTA ácido é feita a reação de desidratação do mesmo na presença de anidrido acético e piridina anidra, resultando no EDTAD, tendo apenas água como subproduto (etapa C - Figura 4).

Figura 4: Reação de formação do EDTA em A, obtenção do EDTA ácido em B e do EDTAD em C.



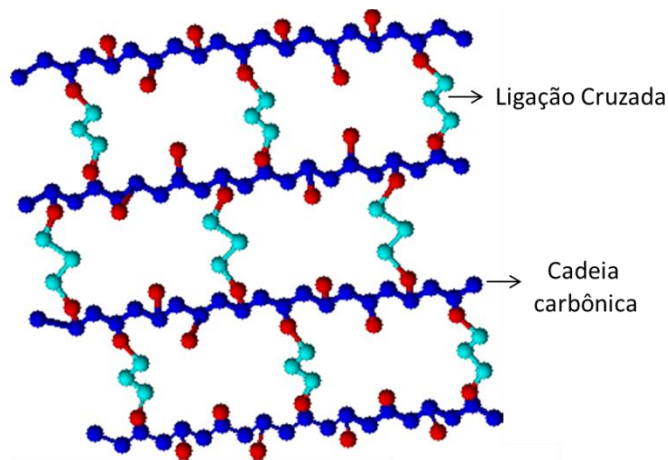
Fonte: Adaptado de Senna (2015)

O EDTAD (dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético), quando está na forma de agente entrecruzador na estrutura do hidrogel, comporta-se como um ácido dicarboxílico com dois grupos de ácido carboxílico e dois grupos amina protonados, no qual o primeiro se ioniza em aproximadamente em pH 6,3 (pKa = 6.2) e o segundo grupo amina se ioniza em aproximadamente em pH 11,5 (pKa = 10,3) (Senna *et al.*, 2015).

3.2.3 Ligações cruzadas e Redes Poliméricas

As ligações cruzadas são resultado de um processo químico chamado *crosslinking*. Essa reticulação ocorre através da interligação de cadeias poliméricas lineares ou ramificadas por ligações covalentes ou segmentos de cadeia, produzindo cadeias tridimensionais complexas de alta massa molar. Uma ilustração de ligações cruzadas em um polímero termorrígido está na Figura 5.

Figura 5: Ligações cruzadas em um polímero termorrígido.



Fonte: autoria própria

São forças primárias covalentes fortes, que podem estar disponíveis em diferentes quantidades de ligações cruzadas médias por volume unitário nos polímeros, assim, pode-se subdividir os polímeros em duas classes: baixa densidade e alta densidade ligações cruzadas, sendo os últimos, denominados como termorrígidos (Canevarolo, 2013). Tais ligações podem ser introduzidas tanto durante a reação de polimerização quanto posteriormente, utilizando reagentes polifuncionais, que agem como agentes reticulantes (Senna, 2015).

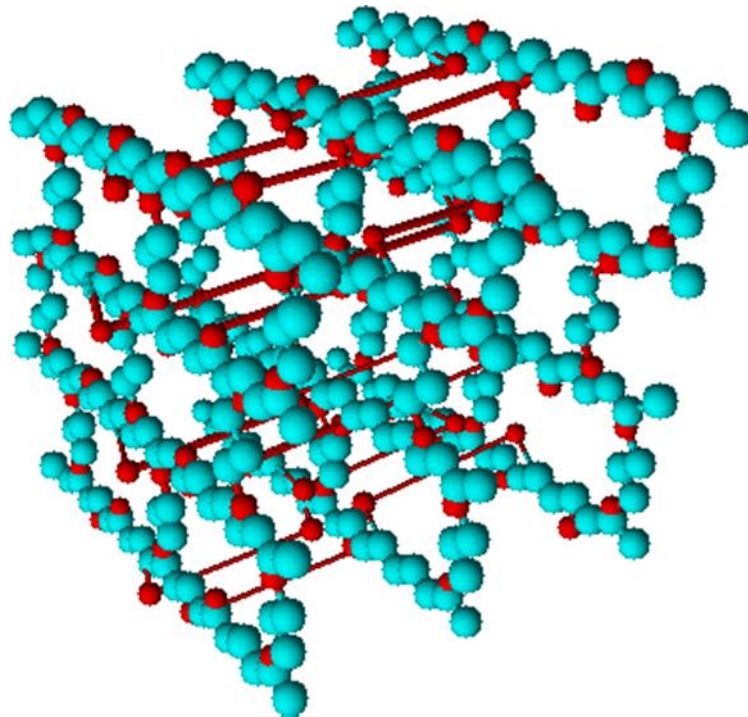
As redes poliméricas são sistemas que devido às ligações cruzadas, podem absorver as moléculas dos solventes, tornando impossível sua dissolução, uma vez que os solventes ficam impossibilitados de agir na separação das cadeias. Tal processo é chamado de intumescimento (Senna, 2015).

O grau de intumescimento depende diretamente da densidade de ligações cruzadas presentes, que afetam todas as propriedades físicas do polímero (Senna, 2015). Além disso, as propriedades de uma rede polimérica são determinadas por diversos fatores intrínsecos, como:

estrutura e comprimento das sub-redes entre os pontos em que os agentes entrecruzadores estão ligados às cadeias, estrutura e comprimento das cadeias que formam os pontos de junção e tipo de interações moleculares ao longo da rede polimérica (Stepito, 1998 *apud* Senna, 2015).

A ilustração de uma rede polimérica tridimensional está na Figura 6, onde em azul estão os átomos da cadeia polimérica e em vermelho as ligações intra e intermoleculares.

Figura 6: Rede polimérica tridimensional.



Fonte: autoria própria

Os polímeros termorrígidos também são chamados de termofixos, termoendurecidos, polímeros em rede ou em retículos. São inicialmente líquidos, passam pelo ponto de gel e endurecem gradativamente, tornando-se um sólido rígido (Canevarolo, 2013). Quanto maior a quantidade de ligações cruzadas, maior a rigidez do material, pois as ligações entre as cadeias poliméricas não permitem o deslizamento entre as cadeias, como ocorre nos termoplásticos, quando há a aplicação de uma força como no caso de tração e compressão.

Os termorrígidos são infusíveis, ou seja, sua fusão apenas ocorre mediante fornecimento de energias muito altas, resultando na degradação das cadeias, além de reduzir a massa molar, não permitindo sua moldagem após a reticulação. Também são insolúveis e não-recicláveis (Canevarolo, 2013). Ao contrário dos termoplásticos, cujas moléculas podem deslizar umas

sobre as outras, permitindo-os escoar quando lhes é fornecido energia térmica que ultrapassa a energia das interações moleculares (Akcelrud, 2007).

3.2.4 Hidrogéis

Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais que possuem capacidade de absorver solventes polares, em especial a água, em quantidades consideráveis, podendo absorver milhares de vezes a própria massa em solvente (Peppas *et al.*, 2000).

Esta classe especial de polímeros é caracterizada pelas fortes interações intermoleculares, podendo ser ligações covalentes entre os monômeros, reticulações físicas provenientes de ligações de segunda ordem entre as cadeias poliméricas como interações de Forças de London e associação de ligações de hidrogênio ou por ambas as forças, ligações covalentes e de segunda ordem (Vlieberghe *et al.*, 2011).

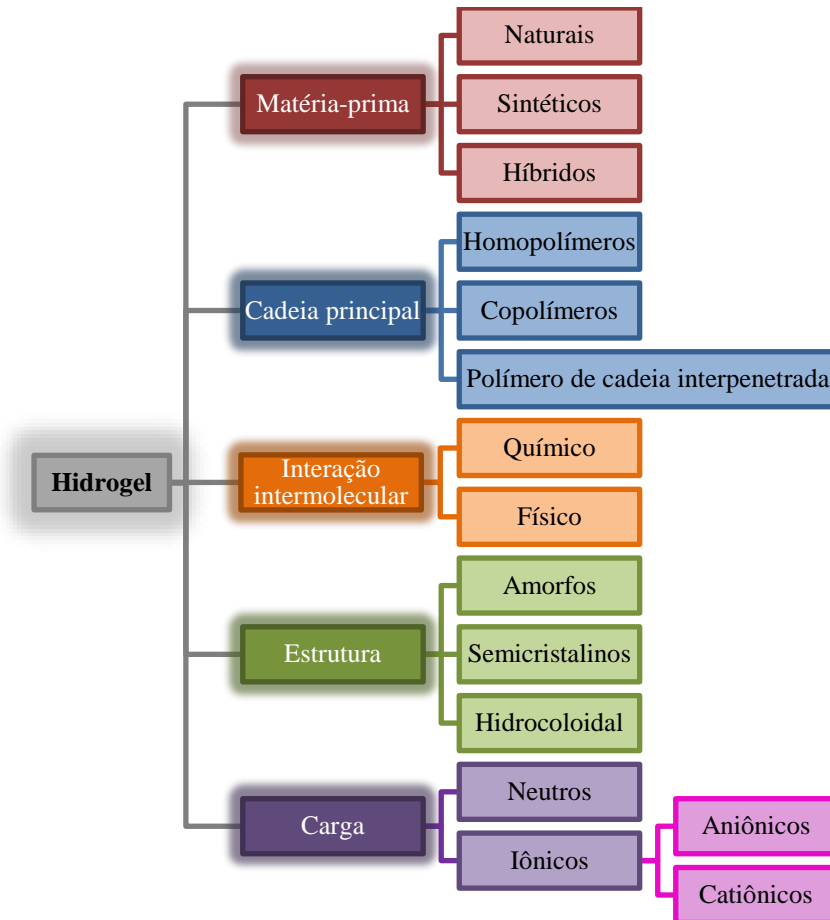
De forma geral, a capacidade de intumescimento dos hidrogéis está relacionada aos grupos hidrofílicos como – OH, – CONH, – COOH, – SO₃H, – CONH₂ (Botaro e Senna, 2021), entre outros, uma vez que são responsáveis pelas ligações cruzadas que possibilitam a reticulação.

De acordo com Peppas *et al.* (2000) as propriedades mecânicas e ópticas, capacidade de sorção, permeabilidade e cinética de expansão dos hidrogéis são fortemente influenciadas pelo intumescimento.

A síntese dos hidrogéis sofre influência direta dos solventes presentes no meio reacional. Quando a quantidade de solvente presente durante a reação é maior do que a capacidade de absorção do gel no equilíbrio, ocorre uma separação de fases, formando uma rede polimérica heterogênea, dividida em fases altamente reticuladas que formam micro géis e fases pouco reticuladas (Botaro e Senna, 2021). A alteração dos parâmetros do meio reacional pode alterar inclusive a porosidade do hidrogel.

Os hidrogéis podem ser classificados de diferentes formas de acordo com as propriedades obtidas, possibilitando também aplicações variáveis. As principais classificações dos hidrogéis estão na Figura 7.

Figura 7: Principais classificações dos hidrogéis.



Fonte: Botaro e Senna (2021)

Neste trabalho, serão tratados apenas os hidrogéis neutros, iônicos e anfóteros.

3.2.5 Hidrogéis neutros, iônicos (aniônicos ou catiônicos) ou anfóteros

Os hidrogéis neutros não apresentam em sua estrutura grupos ionizáveis, ou seja, não sofrem influência de variações de força iônica ou pH do meio. Tais hidrogéis são interessantes para aplicações em que não se desejam variações nas propriedades quando há alteração de cargas ou pH do meio (Peppas e Khare, 1993).

Hidrogéis iônicos são obtidos a partir de polímeros ou agentes reticulantes que contenham grupos com cargas positivas ou negativas ou que possibilitem a formação de tais grupos devido à ligação entre a cadeia polimérica e o agente reticulante (Peppas e Khare, 1993; Oliveira, 2008).

Hidrogéis aniônicos possuem grupos funcionais que contêm cargas negativas, ou seja, grupos ácidos. A ionização ocorre quando o pH da solução se encontra acima do pka dos grupos ionizáveis presentes no hidrogel. Alguns grupos ácidos presentes em hidrogéis aniônicos são: ácido carboxílico, ácido sulfônico, fenol e álcool (Peppas e Khare, 1993; Oliveira, 2008).

Hidrogéis catiônicos possuem grupos funcionais que contêm cargas positivas como as aminas, que possuem caráter básico. Tais grupos se ionizam quando o pH fica abaixo do que o pkb dos grupos ionizáveis (Peppas e Khare, 1993; Oliveira, 2008).

Os hidrogéis anfóteros são polímeros que possuem em sua estrutura tanto grupos básicos quanto ácidos tendo grupos ionizáveis tanto em pH alto quanto em pH baixo, dependendo dos grupos químicos presentes. A capacidade de absorção do hidrogel torna-se mais moderada no ponto isoelétrico do pH (Peppas e Khare, 1993; Oliveira, 2008).

O mecanismo de absorção de solventes por parte dos hidrogéis iônicos e anfóteros sofre forte influência de fatores do meio, como força iônica e pH devido à protonação de grupos ácidos ou desprotonação de grupos básicos, que implicam em um afastamento das cadeias poliméricas devido à formação de duas camadas elétricas, uma contendo íons positivos e outra contendo íons negativos. Por consequência, aumentam a capacidade de absorção de solventes por tais hidrogéis, ou seja, quanto mais iônico for o hidrogel, maior será sua capacidade de intumescimento (Peppas e Khare, 1993; Oliveira, 2008).

Dentre os hidrogéis em destaque estão os baseados em poli (álcool vinílico), devido às suas propriedades como alta transparência, possibilidade de formação de membrana, boa resistência química (Costa Jr. e Mansur, 2008), biodegradabilidade e biocompatibilidade.

3.2.6 Hidrogéis de PVA

Devido ao grande número de grupos reativos presentes no PVA, este tem sido um polímero amplamente utilizado para a síntese de hidrogéis (Ghorpade *et al.*, 2019), tanto por reticulação química (Otsuka *et al.*, 2010; Hirai *et al.*, 1992; Ossipov e Hilborn, 2006; Dai e Barbari, 1999), quanto física (Jensen *et al.*, 2011; Millon *et al.*, 2006; Hernández *et al.*, 2004).

Diversas pesquisas têm sido feitas, desenvolvendo hidrogéis de PVA tanto puro quanto híbrido com outros compostos para uma variada gama de aplicações, tendo em vista que mesmo sendo sintético, é biodegradável e biocompatível. Assim, pode ser aplicado também em setores farmacêutico, biomédico e alimentício (Gaaz *et al.*, 2015).

Ghorpade *et al.* (2019) sintetizaram um hidrogel de PVA e carboximetilcelulose (CMC) utilizando ácido cítrico como agente reticulante para liberação de gentamicina. Verificaram que o hidrogel possui capacidade de liberar medicamentos de caráter básico por mais de 24h e que o hidrogel é hemocompatível, possibilitando sua aplicação como curativo.

Wu *et al.* (2021) adicionaram hidrogel de PVA e celulose em concreto como uma solução inovadora para reduzir a água livre e o estresse de expansão durante ciclos de congelamento e descongelamento, que resultam em aumento de resistência e previnem a ocorrência e propagação de fraturas. Verificaram que a adição do hidrogel foi eficiente no aumento da resistência do concreto durante vinte ciclos de congelamento e descongelamento.

Xu *et al.* (2021) desenvolveram hidrogéis de fibras de grafeno com PVA contendo aditivos crioprotetores para aplicação como supercapacitores resistentes ao frio e flexíveis, uma vez que os supercapacitores atuais possuem como pontos fracos a resistência à baixas temperaturas e baixa flexibilidade, reduzindo suas possibilidades de aplicação. O hidrogel de grafeno e PVA apresentou estável desempenho eletrolítico em temperaturas negativas e excelente retenção de capacitância a 20 °C por 5000 ciclos de carga e descarga.

Kim *et al.* (2021) desenvolveram um hidrogel a base de PVA com alto desempenho e alta resistência ao pH para utilização como membrana seletiva de alto desempenho em osmose direta. O hidrogel exibiu poros interconectados que possibilitam um fluxo de água em média três vezes maior do que as membranas comerciais. Apresentou também fluxo de sal até 78% menor e resistência ao pH superior quando comparada às membranas comerciais.

Ding *et al.* (2021) sintetizaram um hidrogel com base em PVA que possui propriedades de auto-cura podendo se regenerar em até quinze segundos após cortes ou tensões de cisalhamento, matriz multicolorida resistente variando de acordo com o pH e conversão sol-gel reversível em resposta às alterações de pH. Tal material possui uma imensa gama de aplicações possíveis como sensores.

Hidrogéis de PVA híbridos com diversos compostos também têm sido utilizados para liberação de NPK e para promover maior retenção de água no solo, possibilitando redução do desperdício de água na agricultura, maior produtividade e recuperação de solos pobres ou degradados.

Liu *et al.* (2021) desenvolveram um hidrogel nanocompósito de PVA com alginato de sódio e nanofibras de celulose contendo nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) em sua formulação com o intuito de liberar NPK no solo. A liberação ocorreu com sucesso por meio

de difusão Fickiana com base no método Korsmeyer-Peppas, tornando-o promissor para agricultura em regiões propensas à seca ou perda de fertilizantes.

Kassem *et al.* (2021) produziram hidrogéis de PVA carregados com nanocristais de celulose, sendo um nanocompósito biodegradável com propriedades de retenção de água em solo liberação lenta de NPK. Demonstraram que a liberação foi possível tanto em água quanto em solo, que o fertilizante NPK possui tempo de liberação de três dias se aplicado diretamente, enquanto a liberação de tais nutrientes pelo hidrogel ocorreu em 30 dias, o que evitaria ou reduziria lixiviação se aplicado em campo.

3.2.7 Processos de absorção de água pelos hidrogéis

As fortes interações intermoleculares dos hidrogéis impedem a formação de uma solução verdadeira, ou seja, as forças exercidas pela reticulação e entrelaçamento das cadeias poliméricas são responsáveis pela limitação da expansão do volume do gel ao intumescer, contrabalanceando as forças de capilaridade, osmótica e de hidratação (Buwalda *et al.*, 2014).

Os hidrogéis podem absorver milhares de vezes a sua massa em solvente, isso ocorre devido ao fenômeno da difusão devido à afinidade entre os grupos químicos presentes e o solvente em questão, resultando na expansão das cadeias poliméricas (Dantas e Botaro, 2012).

O processo de intumescimento do hidrogel ocorre em três etapas. Na primeira os grupos polares são hidratados, implicando na expansão do volume do gel e resultando na exposição dos grupos hidrofóbicos presentes na matriz polimérica, que por sua vez, interagem fisicamente com as moléculas de água, formando ligações secundárias. Na segunda etapa ocorre a expansão e relaxamento da rede polimérica, a rede se expande à medida que a água adsorvida e as cadeias poliméricas se reorganizam até ocorrência do equilíbrio entre forças hidrofóbicas e hidrofílicas na matriz. Na terceira etapa, ocorre uma hidratação adicional dos géis devido à difusão osmótica das cadeias poliméricas em direção à diluição infinita. Tendo em vista a saturação tanto dos grupos hidrofílicos quanto dos hidrofóbicos, esta absorção adicional preenche os espaços vazios da rede polimérica tridimensional, sendo chamada de água livre (Botaro e Senna, 2021). Desta forma, o equilíbrio entre as forças de absorção e retenção de água possibilita o equilíbrio de intumescimento (Hennink e Nostrum, 2002).

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Síntese do EDTAD (dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético)

Em um erlenmeyer foram adicionados 180 g de EDTA ácido (ácido etilenodiaminotetracético) seco, 310 mL de piridina anidra e 240 mL de anidrido acético. A mistura acoplada a um condensador de bolas foi aquecida a 60 °C com agitação constante por 24 horas. Após decorrido o tempo de reação, a solução foi filtrada à vácuo com papel filtro e lavada com anidrido acético e éter etílico até a solução tornar-se incolor. O EDTAD obtido foi levado à estufa a 80 °C por 24 horas e guardado sem presença de umidade.

3.3.2 Determinação do grau de pureza do EDTAD

A Determinação do grau de pureza do EDTAD foi realizada em triplicata, nas quais em um erlenmeyer foi adicionado 0,5 g de EDTAD e 40 mL de solução NaOH 0,5 M agitando-se até a completa solubilização do EDTAD. Adicionou-se 5 gotas de solução fenolftaleína 1% como indicador e a solução foi titulada com solução HCl 0,5 M.

Após este procedimento, foram realizados os cálculos para determinar quimicamente o grau de pureza do EDTAD obtido, conforme equações 1 a 4.

$$N_{NaOH} = V_1 \times M_{NaOH} \quad \text{Equação 1}$$

$$N_{HCl} = V_2 \times M_{HCl} \quad \text{Equação 2}$$

$$N_{EDTAD} = m \times MM_{EDTAD} \quad \text{Equação 3}$$

$$\% \text{ pureza EDTAD} = \frac{(N_{NaOH} - N_{HCl})}{N_{EDTAD} \times 4} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

N_{NaOH} : quantidade em matéria de NaOH (mol);

V_1 : volume utilizado da solução de NaOH (L);

M_{NaOH} : concentração molar de NaOH (mol/L);
 N_{HCl} : quantidade em matéria de HCl (mol);
 V_2 : média do volume de HCl utilizado nas titulações (L);
 M_{HCl} : concentração molar de HCl (mol/L);
 N_{EDTAD} : quantidade em matéria de EDTAD (mol);
 m : média das massas de EDTAD utilizado (g);
 MM_{EDTAD} : massa molar do EDTAD (g/mol).

3.3.3 Síntese dos hidrogéis HPVA

Com o intuito de aumentar a absorção de água, assim como compostos como NPK, foi utilizado para as sínteses o poli (álcool vinílico) (PVA) com 87,7% de hidrólise (conforme fabricante). Além disso, foram testados três graus diferentes de entrecruzamento com EDTAD, com o intuito de verificar a estequiometria ideal para a aplicação desejada. Para tal, a estequiometria para as reações foi calculada a partir da Equação 5, utilizando-se 10 mols de OH livre de PVA para 1 mol de EDTAD para o HPVA 10:1, 20 mols de OH livre de PVA para 1 mol de EDTAD para o HPVA 20:1 e 100 mols de OH livre de PVA para 1 mol de EDTAD para o HPVA 100:1.

$$n = \frac{m_1}{MM} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

n : quantidade em matéria (mol);
 m_1 : massa soluto medida (g);
 MM : massa molar (g/mol) (conforme rótulo).

A partir do cálculo estequiométrico foram sintetizados hidrogéis denominados como HPVA ou hidrogel de poli (álcool vinílico), em três graus diferentes de entrecruzamento, sendo 10:1, 20:1 e 100:1 em mols de OH livre do PVA para mol de EDTAD.

As três sínteses foram efetuadas com o mesmo procedimento, alterando-se apenas que a síntese do HPVA 100:1 não necessitou da adição de catalisador, pois o início do processo de cura ocorreu de forma espontânea.

Em um béquer foi dissolvido o PVA em 150 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), cuja solução foi aquecida a 60 °C e agitada constantemente a 500 rpm com haste agitadora. Em outro béquer foi dissolvido o EDTAD em 80 mL de DMSO, também aquecido a 80°C e com agitação magnética constante. As proporções de PVA para EDTAD estão na Tabela 1.

Tabela 1: Proporções de PVA para EDTAD para obtenção dos HPVAs.

Hidrogel	PVA (g)	EDTAD (g)
HPVA 10:1	20	10,4
HPVA 20:1	20	5,2
HPVA 100:1	20	1,04

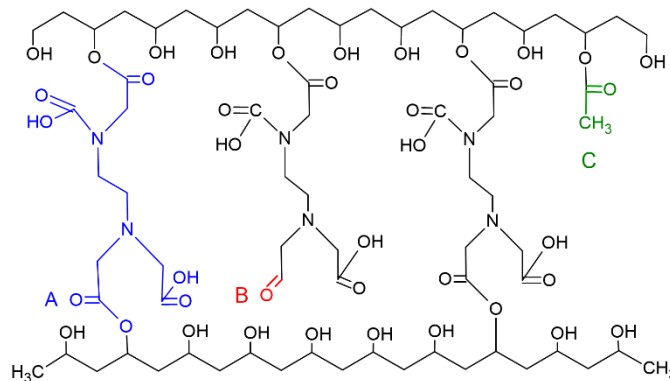
Fonte: autoria própria.

Após a completa dissolução de ambos os solutos, a solução de EDTAD foi adicionada à solução de PVA, iniciando imediatamente o processo de cura, adicionando-se 3 mL de trietilamina como catalizador quando a solução adquiriu caráter viscoso.

O hidrogel foi mantido em embalagem hermeticamente fechada, tendo em vista que a presença de umidade proveniente do ambiente impossibilita a ocorrência eficiente da cura, que é o processo de formação das ligações cruzadas iniciado durante a reação de síntese. A qual ocorreu durante 7 dias.

Uma imagem da estrutura da unidade repetitiva (mero) teórica do HPVA está na Figura 8, sem levar em conta nenhuma relação estequiométrica específica, demonstrando uma ligação cruzada em A, uma ligação pingente em B e um grupo acetato em C, tendo em vista que o PVA utilizado possui 87,7% de hidrólise.

Figura 8: Estrutura da unidade repetitiva (mero) teórica do HPVA.



Fonte: autoria própria.

3.3.4 Neutralização e Moagem do HPVA

Decorridos os 7 dias de cura, o hidrogel foi triturado com 500 mL de água destilada para a lavagem do solvente residual e neutralização. Para tal, a solução foi deixada a temperatura ambiente sob agitação constante, a qual foi trocada 3 vezes para retirada completa do solvente residual.

Após a troca, as soluções contendo os hidrogéis foram neutralizadas utilizando solução NaOH 1M até atingirem pH 8,5. O hidrogel foi separado da solução por meio de centrifugação e levado à estufa a 60 °C por 48 horas.

A moagem dos hidrogéis foi feita em triturador após permanecerem a 60 °C por 48 horas. Tal processo foi efetuado em substituição à moagem criogênica (-60 a -80 °C), que foi ineficiente, pois os hidrogéis não passaram para o estado vítreo nessa temperatura, o que impediu a moagem criogênica.

3.3.5 Cinética de Intumescimento

Para a determinação do percentual intumescimento dos HPVAs, estes foram deixados em água por 200 dias. A análise foi realizada utilizando-se tubos falcon de 50 mL e 0,5 g de amostra sendo realizada para os três hidrogéis e em triplicata, sendo que o percentual de absorção de água, foi determinado pela Equação 6.

$$S\% = \left[\frac{W - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

S%: percentual de intumescimento no equilíbrio;

W: massa do polímero intumescido no equilíbrio (g);

W₀: massa do polímero seco (g).

3.3.6 Isotermas de absorção de água

O teste para obtenção das isotermas de absorção de água foram realizados durante 24 horas nas temperaturas de 5 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C, utilizando tubos falcon de 50 mL e 0,5 g

de hidrogel. Esta análise foi efetuada com o intuito de verificar a influência da temperatura na absorção de água pelos hidrogéis, assim como a influência do grau de reticulação presente em cada um.

O percentual de absorção de água, para ambas as análises, foi determinado pela Equação 7.

$$S\% = \left[\frac{W - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

S%: percentual de intumescimento no equilíbrio;

W: massa do polímero intumescido no equilíbrio (g);

W₀: massa do polímero seco (g).

O percentual de intumescimento no equilíbrio (S%) é a porcentagem de água absorvida no equilíbrio depois que os processos de difusão e relaxação das cadeias poliméricas cessaram, ou seja, é a capacidade máxima de absorção de água pelo hidrogel, também chamado de potencial de intumescimento.

3.3.7 Determinação dos parâmetros de solubilidade

3.3.7.1 Determinação do percentual de intumescimento e coeficiente de intumescimento

Uma substância é considerada um solvente quando suas moléculas possuem capacidade para vencer as forças de coesão que unem as moléculas do soluto, ou seja, o poder de solvência pode ser entendido como uma medida da densidade de energia coesiva do solvente, dependente das forças de Van der Waals e derivada da entalpia de vaporização.

A miscibilidade entre duas substâncias ocorrerá apenas quando a densidade de energia coesiva de ambas for muito próxima. Assim, quanto maior for a intensidade das forças intermoleculares, maior será o parâmetro de solubilidade. No caso dos hidrogéis, tendo em vista que são polímeros termorrígidos, o parâmetro de solubilidade está relacionado diretamente com o percentual de intumescimento.

Desta forma, os hidrogéis em pó foram imersos em solventes contendo valores distintos de parâmetros de solubilidade, onde permaneceram por 21 dias a temperatura ambiente. As massas dos hidrogéis secos e após o intumescimento foram verificadas em balança de precisão.

As análises foram feitas em triplicata e na ausência de luz, utilizando ependorfs de 5 mL. Em cada ependorf foi adicionado 4 mL do solvente e aproximadamente 0,10 g de HPVA. O experimento foi realizado com base nas normas ASTM D471 e ASTM 1239-55 com adaptações. Para a análise foram utilizados os solventes conforme Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de solubilidade de alguns solventes.

Solvente	δ (cal/cm³)^{1/2}	Marca
Tetrahidrofurano (THF)	9,52	Synth
Ciclohexano	8,18	Neon Pa
Acetato de etila	9,10	Neon 99,5% Pa
Clorofórmio	9,21	Synth Pa ACS
Acetona	9,74	Synth Pa ACS
Dimetilformamida (DMF)	12,14	Neon Pa ACS
Etanol	12,93	Neon
Dimetilsulfóxido (DMSO)	12,93	Êxodo científica Pa ACS
Metanol	14,28	Synth Pa ACS
Água	23,5	

Fonte: Canevarolo (2013)

Para a determinação do percentual de intumescimento e coeficiente de intumescimento foram utilizadas a Equação 8 e Equação 9.

$$S\% = \left[\frac{W - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

S%: percentual de intumescimento no equilíbrio;

W: massa do polímero intumescido no equilíbrio (g);

W₀: massa do polímero seco (g);

$$Q = \left[\frac{m - m_0}{m_0} \right] \times \rho \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

Q: coeficiente de intumescimento (g/cm³);
 m: massa do polímero intumescido no equilíbrio (g);
 m₀: massa do polímero seco (g);
 ρ: densidade do solvente (g/cm³).

3.3.7.2 Determinação da densidade dos hidrogéis

A determinação da densidade dos hidrogéis foi feita por picnometria na qual introduziu-se a água no picnômetro até a marca de referência, retirando as possíveis bolhas com leves toques e secando-o com papel absorvente, pesou-se o picnômetro com água e uma placa de petri juntos, obtendo o valor de m₁, pesou-se o picnômetro com água e a placa de petri contendo o hidrogel, esse é o valor de m₂. O hidrogel pesado foi colocado dentro do picnômetro e o excesso de água foi retirado até a marca de referência, secando o picnômetro e pesando-o juntamente com a placa de petri, esse é o valor de m₃. Após efetuados os procedimentos para os três hidrogéis e em triplicata, a densidade foi calculada através da Equação 10.

$$d \text{ relativa} = \left[\frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \right] \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

M₂-m₁: massa do sólido (g);

M₂-m₃: massa de água retirada com o mesmo volume do sólido (g).

Uma vez que a densidade da água é de aproximadamente 1 g/cm³, o valor do sólido deve ser corrigido, multiplicando o valor da densidade da água de acordo com a temperatura da análise conforme Equação 11 e Tabela 3.

$$d \text{ sólido} = d \text{ rel.} \times d \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

d rel.: densidade relativa do sólido (g);

d: densidade da água na temperatura em que a análise foi feita (g/cm³).

Tabela 3: Densidade da água em diferentes temperaturas.

T (°C)	d (g/cm ³)	T (°C)	d (g/cm ³)	T (°C)	d (g/cm ³)
0	0,99987	11	0,99964	21	0,99804
1	0,99993	12	0,99954	22	0,99782
2	0,99997	13	0,99941	23	0,99759
3	0,99999	14	0,99929	24	0,99735
4	1,00000	15	0,99914	25	0,99710
5	0,99999	16	0,99899	26	0,99683
6	0,99997	17	0,99882	27	0,99657
7	0,99993	18	0,99864	28	0,99629
8	0,99988	19	0,99845	29	0,99600
9	0,99981	20	0,99825	30	0,99565
10	0,99973				

Fonte: Lide (2004)

3.3.7.3 Determinação da variação de volume

A variação de volume entre as amostras de HPVA secas e intumescidas foi determinada pela Equação 12 no caso do volume da amostra seca, enquanto o volume da amostra intumescida foi determinado pela Equação 13.

$$V_0 = \frac{m}{d} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

V_0 : volume da amostra seca (cm³);

m : massa da amostra seca (g);

d : densidade do hidrogel (g/cm³).

$$V_i = \left[\frac{m_f - m_0}{\rho} \right] + V_0 \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

V_i : volume da amostra intumescida (cm³);

m_f : massa da amostra intumescida (g);

m_0 : massa da amostra seca (g);

ρ : densidade do solvente utilizado (g/cm³);

V_0 : volume da amostra seca (cm^3).

Foi calculado também o volume reduzido para os três hidrogéis, de acordo com a Equação 14.

$$V_r = \frac{V_0}{V_i} \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

V_r : volume reduzido (cm^3);

V_0 : volume da amostra seca (cm^3);

V_i : volume da amostra intumescida (cm^3).

3.3.7.4 Parâmetro de interação polímero solvente

O intumescimento de um polímero é decorrente da variação entrópica da mistura polímero-solvente, ou seja, dependente da interação entre suas moléculas. Está relacionado ao parâmetro de interação polímero solvente (x), o qual pode ser decomposto em dois componentes (parâmetros de energia livre): o entrópico (x_s), que é a variação de entropia resultante da redução no número de conformações das cadeias poliméricas em consequência do seu estiramento e o entálpico (x_h), que é a entalpia de mistura entre o polímero e o solvente (Flori e Rehner, 1943). A relação entre os componentes encontra-se na Equação 15.

$$x = x_h + x_s \quad \text{Equação 15}$$

Quando o polímero atinge sua capacidade máxima de intumescimento diz-se que se encontra em condição de equilíbrio, na qual o componente entálpico (x_h) é mínimo, assim, o valor do parâmetro de interação polímero-solvente (x) é praticamente igual ao componente entrópico (x_s).

O valor adotado para polímeros conforme a literatura para o componente entrópico é 0,34, o qual foi utilizado para o cálculo da densidade de ligações cruzadas.

3.3.7.5 Determinação da densidade de ligações cruzadas de acordo com a teoria de Flori-Rehner

Tendo em vista que os fenômenos de difusão e o coeficiente de intumescimento dos hidrogéis, assim como suas propriedades físicas, químicas e mecânicas estão diretamente ligados à densidade de ligações cruzadas presentes, sua determinação torna-se imprescindível.

Para tal, foi utilizada a teoria de Flori-Rehner, a qual relaciona o grau de intumescimento do polímero com a densidade de ligações cruzadas, conforme Equação 16.

$$v = - \frac{[\ln(1 - Vr) + Vr + x Vr^2]}{\rho V_1 (V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{Vr}{2})} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

v: densidade de ligações cruzadas (g/cm³);

ρ: densidade do polímero (g/cm³);

Vr: volume reduzido (cm³);

x: parâmetro de interação polímero solvente (u.a.);

V₁: volume molar do solvente puro (m³/mol).

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

A análise por FTIR foi efetuada com o intuito de verificar as diferenças entre os grupos presentes no EDTAD, no PVA e nos hidrogéis HPVA 10:1, 20:1 e 100:1 e assim verificar a eficiência da rota sintética desenvolvida e comparar os graus de entrecruzamento através da intensidade de grupos químicos característicos. Para a análise de FTIR foi utilizado equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR Modelo Spectrum 400FT Mid-IR, no laboratório de biomateriais da PUC Sorocaba.

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram feitas para conhecer a microestrutura superficial dos hidrogéis sintetizados e assim verificar as diferentes características conferidas pela variação do grau de entrecruzamento. Foi utilizado um aparelho Hitachi modelo TM3000 com sonda EDS acoplada, com voltagem de 15 kv e sem recobrimento das amostras, localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba.

3.3.10 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TG, localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba. Os ensaios foram realizados em duplicata, com atmosfera de ar sintético, fluxo de 20 mL.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 50 °C até a estabilidade da perda de massa e razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Determinação do grau de pureza do EDTAD

O grau de pureza do EDTAD foi determinado conforme citado no item 3.3.2, obtendo-se um grau de 96,88% com desvio padrão igual a 10,9. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que a síntese do EDTAD foi bem-sucedida e possibilitou a síntese eficiente dos hidrogéis. Os valores obtidos para cada amostra, assim como o grau de pureza e o desvio padrão estão na Tabela 4.

Tabela 4: Grau de pureza do EDTAD

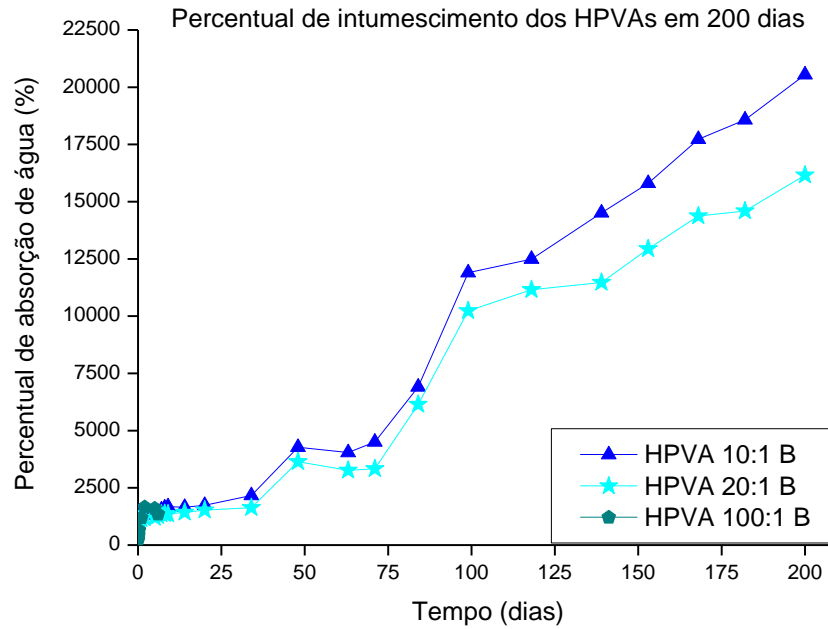
Amostra	mL HCl	Massa	Percentual de pureza	Média do percentual de pureza	Desvio Padrão
1	26	0,5072	88,32807571		
2	22,1	0,5102	112,2696982	96,88626183	10,9007141
3	25,7	0,5081	90,06101161		

3.4.2 Cinética de Intumescimento

3.4.2.1 Determinação do percentual de intumescimento

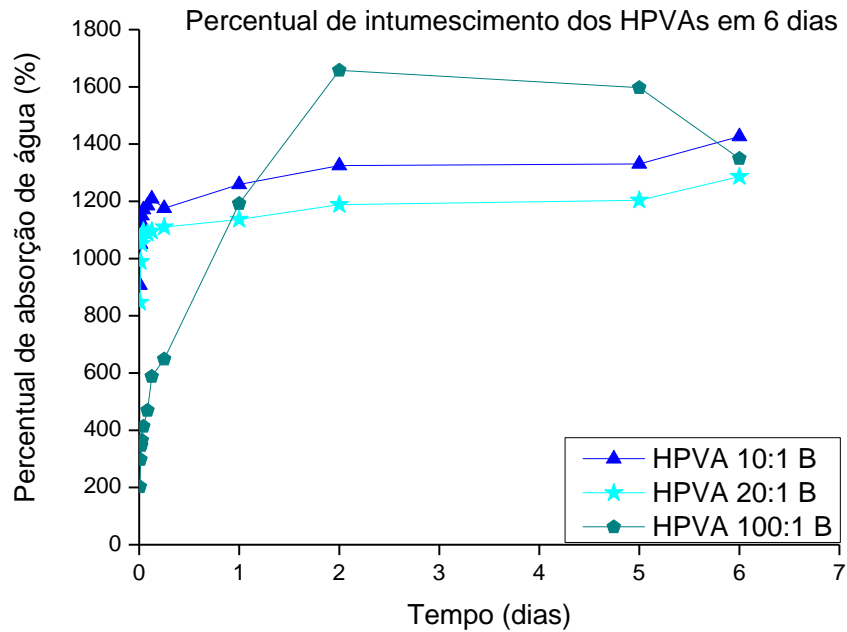
O percentual de absorção de água foi determinado ao longo de 200 dias para as amostras de HPVA 10:1 e 20:1, contudo, devido à pandemia, a análise foi interrompida antes do percentual de intumescimento chegar ao equilíbrio. Para as amostras de HPVA 100:1 a análise foi feita durante 6 dias, pois após este período o hidrogel e a água tornaram-se uma solução viscosa, impossibilitando sua pesagem. Isso é decorrente da baixa quantidade de ligações cruzadas presentes no HPVA 100:1. A partir das pesagens, foram obtidos os gráficos de Figura 9, Figura 10 e Figura 11, os quais mostram o comportamento das amostras analisadas. Todas as avaliações foram feitas em triplicata, com os erros variando entre 0,02 e 25 para o HPVA 10:1, entre 0,02 e 17,1 para o HPVA 20:1 e entre 0,03 e 1,7 para o HPVA 100:1, desta forma, devido aos valores da escala, os erros não podem ser vistos nos gráficos.

Figura 9: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 200 dias



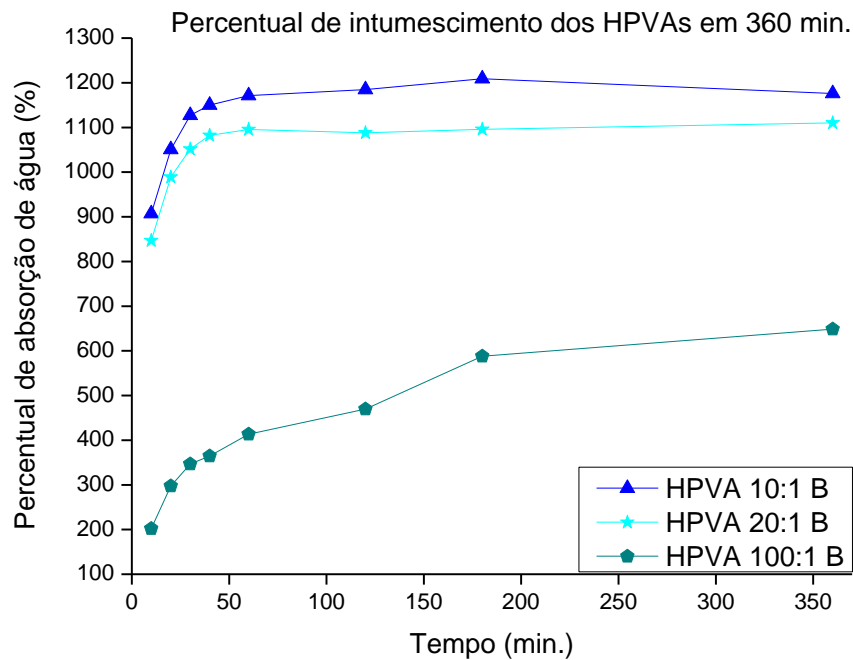
A partir da Figura 9 verifica-se que o HPVA 10:1 possui maior capacidade de absorção do que os demais e que com o passar do tempo a diferença entre o HPVA 10:1 e o 20:1 torna-se mais expressiva, chegando a 20543,79% e 16156,21% respectivamente. Contudo, acredita-se que este percentual possa aumentar, tendo em vista que tais hidrogéis não apresentaram sinais de degradação até o final da análise.

Figura 10: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 6 dias.



Pela Figura 10 pode-se observar que o HPVA 100:1 apresenta velocidade de intumescimento maior do que os demais, chegando a 1657,65% em 2 dias de análise, enquanto os HPVAs 10:1 e 20:1 apresentaram absorção de 1324,84% e 1188,65% respectivamente. No entanto, a partir de 2 dias de análise, o percentual de intumescimento começa a reduzir até 7 dias de análise, como pode ser observado a partir da Figura 10, quando não foi possível efetuar sua pesagem, pois tornou-se uma aparente suspensão decorrente das cadeias poliméricas altamente hidrofílicas, o que de acordo com Salimi-kenari *et al.* (2018) ocorre com alguns hidrogéis que intumescem rapidamente quando se encontram em meio aquoso.

Hoti *et al.* (2021) observaram um comportamento similar com o hidrogel de PMDA, em que o hidrogel com menor grau de reticulação tem sua taxa de intumescimento decrescente após 24h devido à degradação por hidrólise.

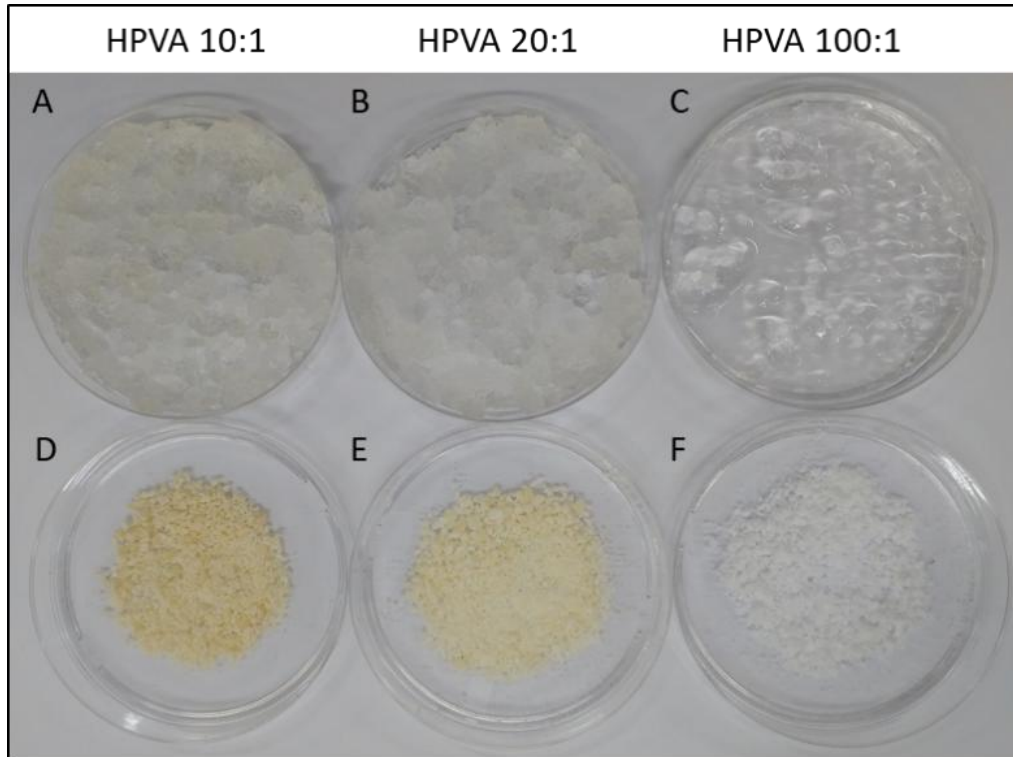
Figura 11: Cinética de intumescimento dos hidrogéis em 360 min.

A partir da Figura 11 observa-se que os três hidrogéis possuem uma taxa de intumescimento elevada até 60 minutos, após, o comportamento se alterna entre períodos de intumescimento e períodos de liberação ou intumescimento lento, alterando o comportamento.

Os hidrogéis com maior percentual de ligações cruzadas apresentam restrição dos movimentos das cadeias poliméricas (Wong *et al.*, 2015; Witono *et al.*, 2014) o que implica na compactação da estrutura, dificultando a difusão de água na rede (Kowalski *et al.*, 2019). Tal padrão também foi encontrado nos HPVAs, onde os hidrogéis com maior grau de entrecruzamento obtiveram maior taxa de intumescimento.

A Figura 12 mostra os hidrogéis intumescidos em A, B e C e secos em D, E e F, na qual pode-se verificar que a coloração muda de amarelo para branco do HPVA 10:1 ao 100:1, devido à quantidade de EDTAD presente em suas estruturas.

Figura 12: Hidrogéis HPVA secos e intumescidos.



Fonte: autoria própria.

De acordo com Hoti *et al.* (2021) e Tokita (2014), a opacidade do hidrogel aumenta de acordo com o aumento da concentração de agente reticulante, o que ocorre também nos hidrogéis HPVA, em que é possível perceber visualmente que o HPVA 100:1 possui maior transparência do que os demais quando intumescidos. Tais materiais possuem uma estrutura heterogênea, com formação de grandes regiões de agregados capazes de espalhar luz, reduzindo sua transparência (Doi e Tokita, 2005).

3.4.2.2 Isotermas de absorção de água

Com o intuito de entender o comportamento dos hidrogéis em diferentes condições foram efetuadas isotermas de absorção de água. As Figura 13 a 15 mostram o percentual de intumescimento dos hidrogéis HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1 com o intuito de avaliar as diferenças no percentual de intumescimento.

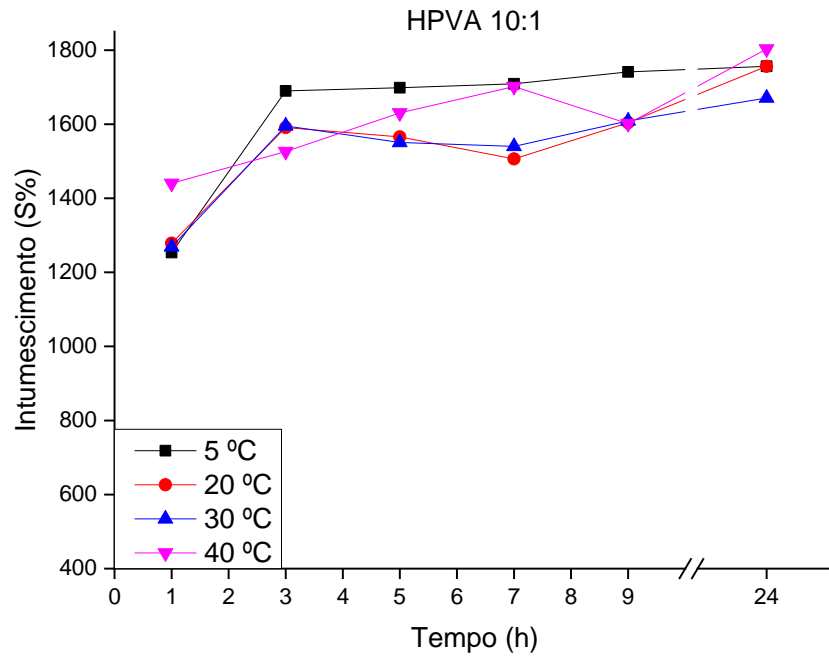
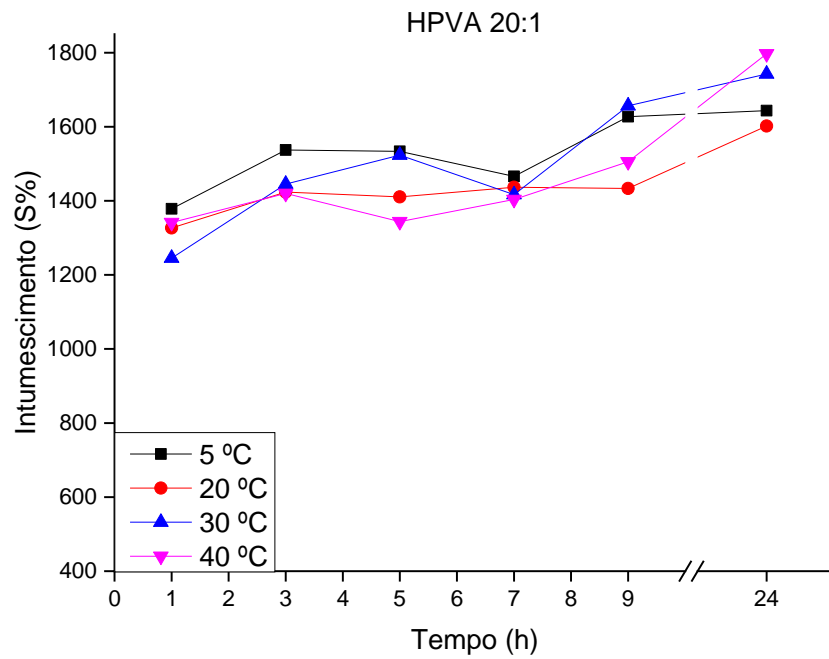
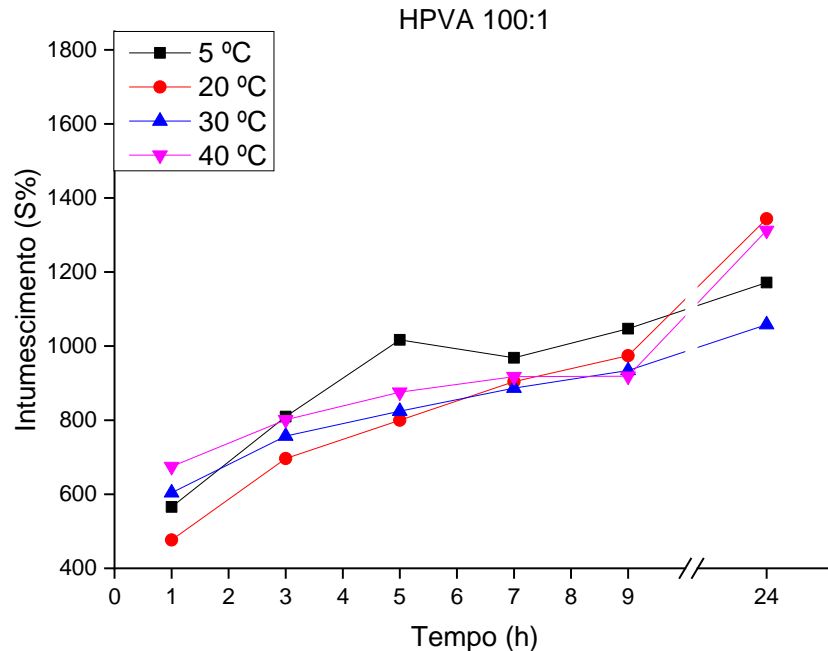
Figura 13: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 10:1**Figura 14:** Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 20:1

Figura 15: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis 100:1

Observa-se que o maior percentual de intumescimento para todos os hidrogéis ocorreu a 40 °C, mas que as demais temperaturas não possuem um padrão. O aumento da temperatura leva ao aumento de energia do sistema, que por sua vez implica em maior agitação molecular e grau de desordem do sistema fazendo com que o acesso aos sítios do hidrogel seja facilitado.

A densidade de ligações cruzadas presentes no hidrogel também interferem diretamente no percentual de intumescimento pois quanto maior a quantidade de ligações cruzadas, menor a mobilidade entre as cadeias da rede polimérica e por consequência, menor a capacidade de absorção. O HPVA 10:1 apresentou 1803,34% de absorção, o HPVA 20:1 obteve 1797,06% enquanto o HPVA 100:1 apresentou 1312,56% o que corrobora com a densidade de ligações cruzadas obtido, sendo de 30,41 g/cm³ para o de HPVA 10:1 e de 59,48 g/cm³ para o HPVA 20:1, cujos dados serão discutidos posteriormente.

Na Figura 11 observa-se que o HPVA 100:1 apresenta percentual de intumescimento inferior aos demais até 24h, obtendo maior percentual de 24h a 6 dias, tornando-se miscível em água após esse período. Além da baixa proporção de agente entrecruzador presente, infere-se que ele possui densidade de ligações cruzadas inferior aos demais, o que justifica seu menor percentual de intumescimento.

As figuras 16 a 19 apresentam as isotermas de intumescimento dos HPVAs separados de acordo com as temperaturas.

Figura 16: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 5 °C

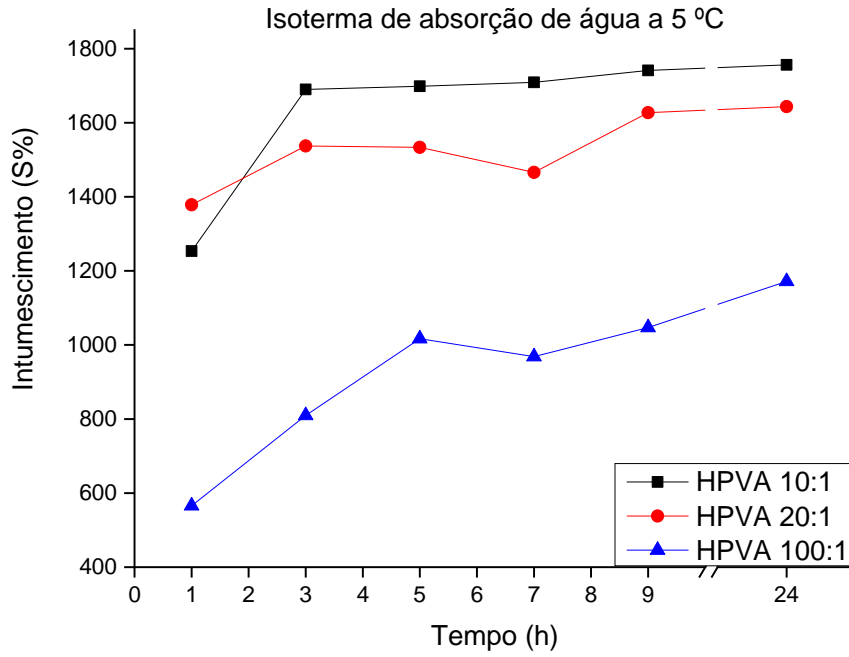


Figura 17: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 20 °C

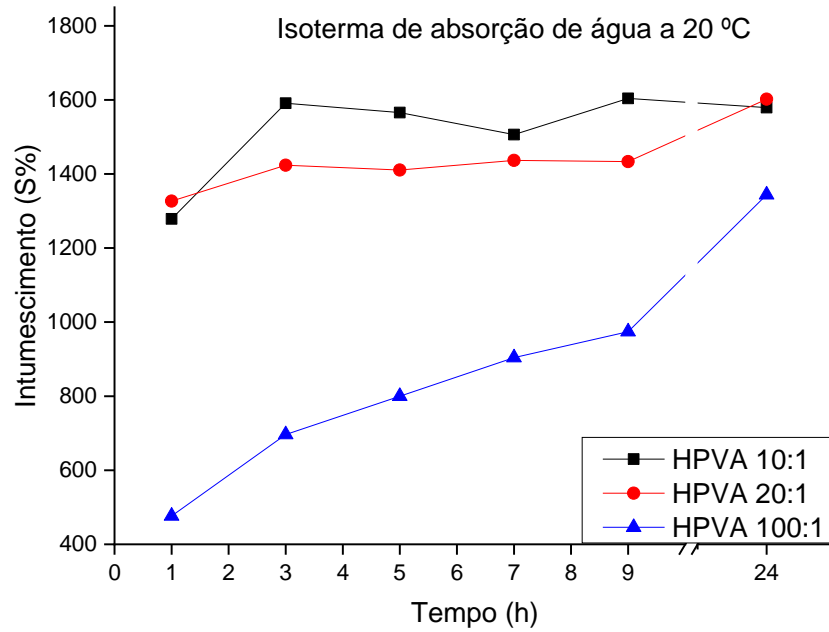


Figura 18: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 30 °C

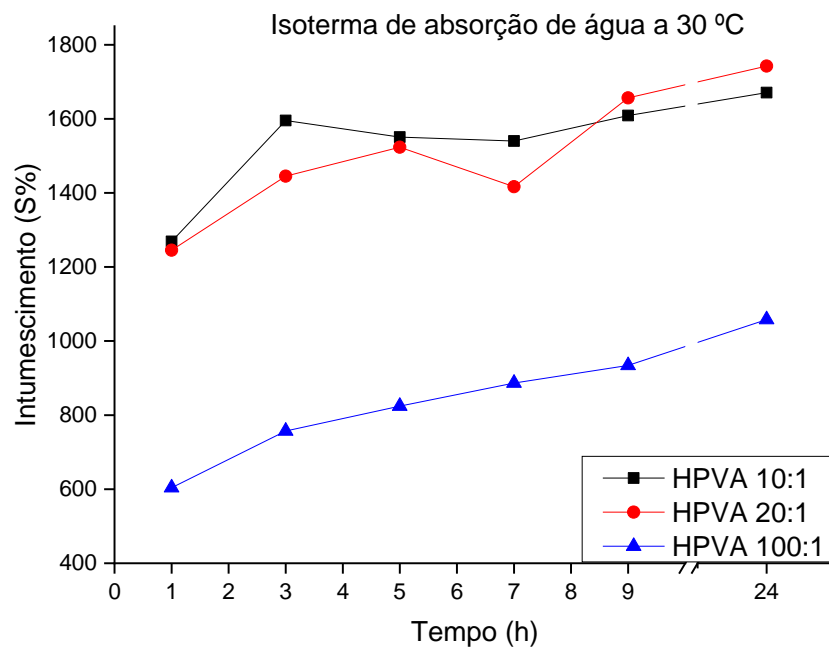
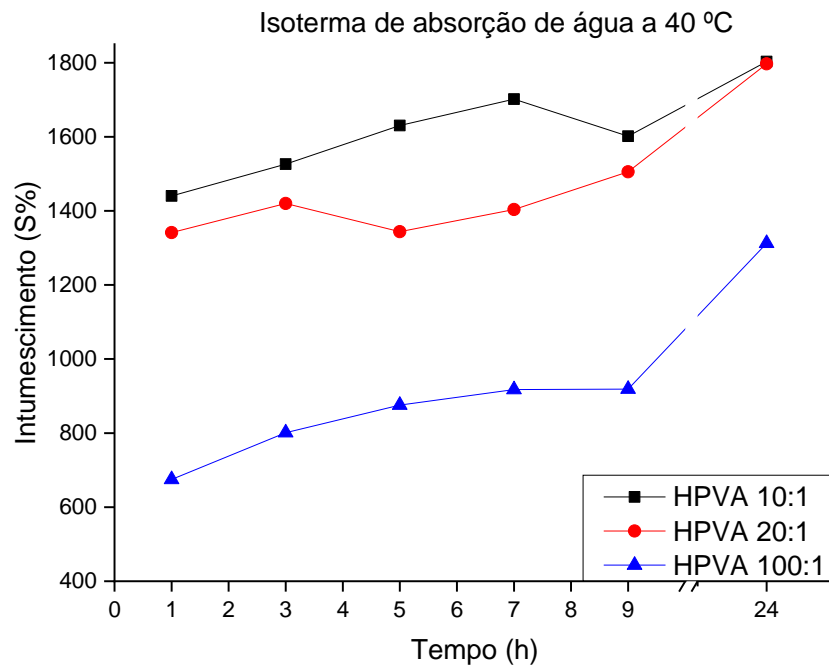
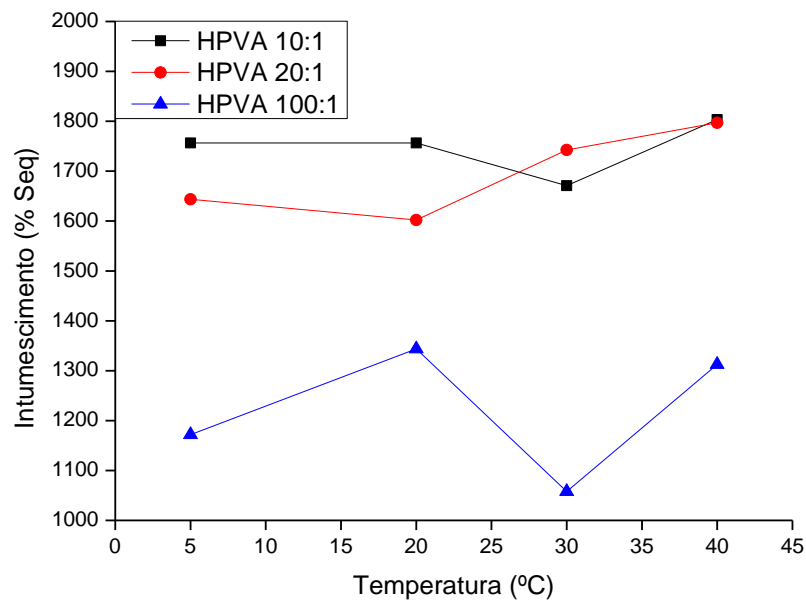


Figura 19: Isotermas de intumescimento dos hidrogéis a 40 °C

A partir das figuras 16 a 19 pode-se observar que o HPVA 100:1 apresentou menor percentual de intumescimento em todas as temperaturas avaliadas e que o HPVA 20:1 possui maior intumescimento entre 20 e 40 °C.

A Figura 20 mostra o percentual de intumescimento no equilíbrio (% Seq). A Tabela 5 apresenta os coeficientes angulares e de correlação para o gráfico (% Seq x T).

Figura 20: Porcentagem de intumescimento no equilíbrio em diferentes temperaturas**Tabela 5:** Coeficientes angulares e coeficientes de correlação para os hidrogéis em diferentes temperaturas

Hidrogel	HPVA 10:1	HPVA 20:1	HPVA 100:1
Coef. Angular (a)	0,3383	5,221	1,3926
Coef. Correlação (R ²)	0,0084	0,6669	0,0247

O coeficiente de correlação de Pearson indica se há relação entre os dados apresentados conforme Tabela 6.

Tabela 6: Índices de correlação de Pearson

Índice de Correlação de Pearson	Significância
0,9	para mais ou para menos indica uma correlação muito forte.
0,7 a 0,9	positivo ou negativo indica uma correlação forte.
0,5 a 0,7	positivo ou negativo indica uma correlação moderada.
0,3 a 0,5	positivo ou negativo indica uma correlação fraca.
0 a 0,3	positivo ou negativo indica uma correlação desprezível.

Fonte: Figueiredo Filho e Silva Júnior, 2009.

Para os HPVAs 10:1 e 100:1 verifica-se, portanto, que a correlação entre o %Seq e a temperatura é desprezível, enquanto para o HPVA 20:1 a correlação é moderada. A Tabela 7 apresenta o percentual de água no equilíbrio para cada hidrogel nas diferentes temperaturas.

Tabela 7: Porcentagem de absorção de água no equilíbrio

Temperatura (°C)	HPVA 10:1 (%)	HPVA 20:1 (%)	HPVA 100:1(%)
5	1756,485356	1643,651	1171,772
20	1756,485356	1602,16	1343,6718
30	1670,845712	1742,538	1057,8687
40	1803,346457	1797,062	1312,5613

Os percentuais de intumescimento apresentados na Figura 20, foram considerados como no equilíbrio mesmo não tendo atingido seu percentual máximo de intumescimento, uma vez que em 200 dias os hidrogéis não entraram em equilíbrio hidrofílico, assim, os percentuais de absorção de água indicados na Tabela 7 são os valores obtidos dentro do que foi possível medir.

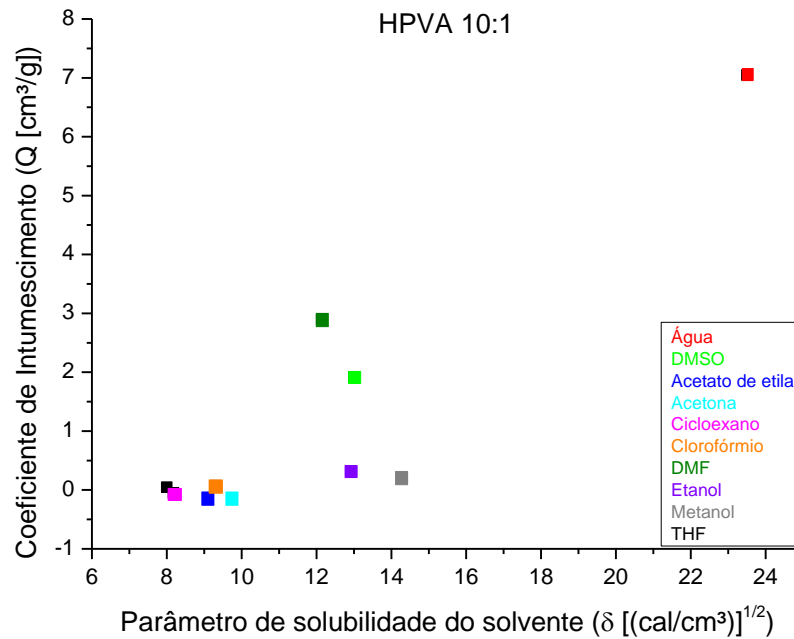
O percentual de intumescimento variou pouco com relação à temperatura e não demonstrou um padrão linear, o que se deve ao fato dos hidrogéis não estarem realmente em equilíbrio hidrofílico e à estabilidade estrutural do hidrogel, uma vez que os hidrogéis de PVA formam pontes de hidrogênio como ligações cruzadas que são estáveis dentro da faixa de 5 a 40 °C, longe dos pontos de transição térmica do polímero.

Tendo em vista que não foi possível obter os percentuais de intumescimento dos hidrogéis no equilíbrio hidrofílico, o grau de intumescimento relativo (Mt/Met) e grau de intumescimento absoluto ($Q = \frac{Mi-Mo}{Mo}$) não foram calculados.

3.4.2.3 Determinação do percentual de intumescimento e coeficiente de intumescimento

Contendo os parâmetros de solubilidade dos diferentes solventes, foram plotados os gráficos para os hidrogéis HPVA 10:1 conforme Figura 21, HPVA 20:1 conforme Figura 22 e HPVA 100:1 conforme Figura 23. Essa avaliação é importante para verificar em qual solvente ocorre a maior taxa de intumescimento, para a determinação do solvente utilizado no cálculo de densidade de ligações cruzadas.

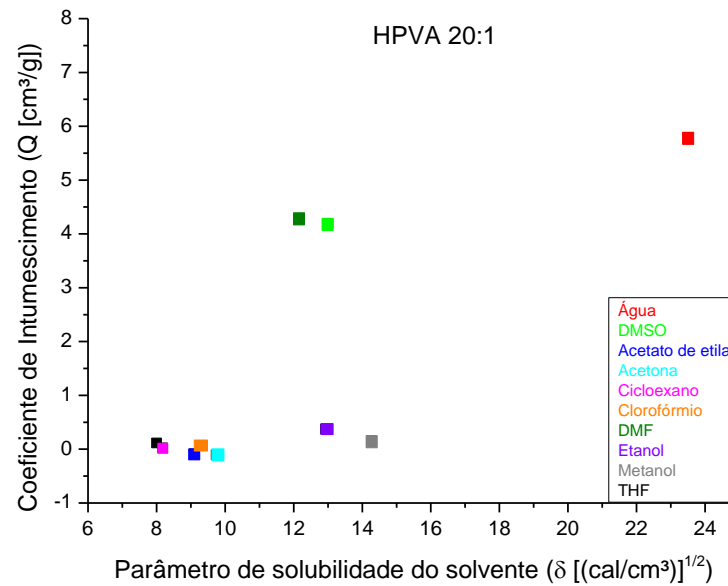
Figura 21: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 10:1 em diferentes solventes.



Fonte: autoria própria.

Através do gráfico HPVA 10:1, verifica-se que a maior taxa de intumescimento ocorreu em água, com coeficiente de intumescimento Q igual a 7,01 cm³/g, seguido por DMF com Q igual a 2,89 cm³/g e DMSO com Q igual a 1,91 cm³/g. Isso ocorre porque a água é um solvente com alto índice de polaridade fazendo com que suas moléculas interajam com os muitos grupos polares presentes na cadeia do hidrogel.

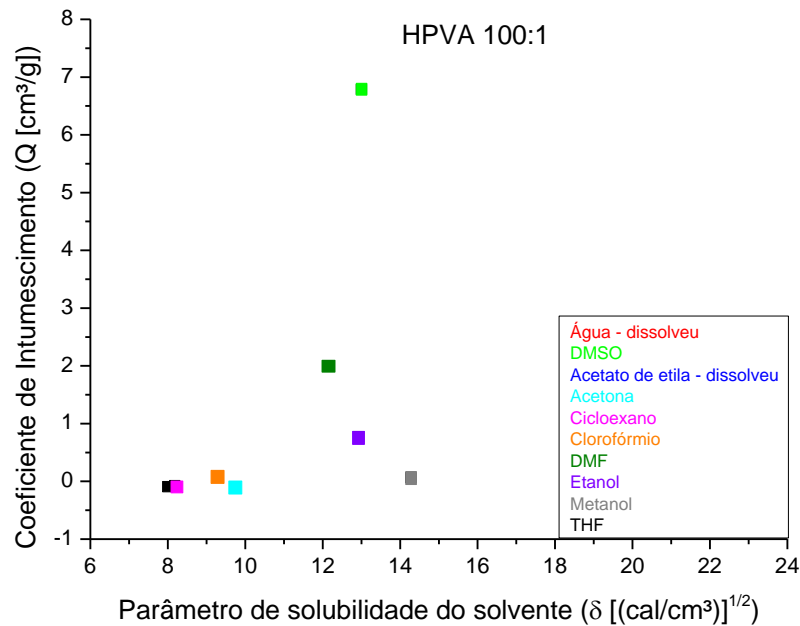
Figura 22: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 20:1 em diferentes solventes.



Fonte: autoria própria.

Assim como no gráfico 10:1, o 20:1 também apresentou a água como solvente com maior coeficiente de intumescimento, sendo Q igual a 5,76 cm³/g para a água, seguido pelo DMF com Q igual a 4,27 cm³/g e DMSO com Q igual a 4,17 cm³/g. No entanto, observa-se uma diferença nos valores de Q, sendo menores do que os apresentados no HPVA 10:1 e com uma diferença menor entre os coeficientes de intumescimento.

Figura 23: Coeficiente de intumescimento dos hidrogéis HPVA 100:1 em diferentes solventes.



Fonte: autoria própria.

Diferente dos hidrogéis 10:1 e 20:1, o HPVA 100:1 apresentou maior coeficiente de intumescimento em DMSO, visto que após 6 dias imerso nos solventes, ele tornou-se uma solução aparente com a água e acetato de etila, impossibilitando a pesagem, desta forma, o DMSO foi o que apresentou o maior coeficiente de solubilidade, sendo Q igual a 7,46 cm³/g.

A partir das Equação 8 e Equação 9, foram calculados os valores do percentual de intumescimento no equilíbrio (S%) e o coeficiente de intumescimento (Q) para os três hidrogéis, conforme Tabela 8.

Tabela 8: Percentual de intumescimento (S%) e coeficiente de intumescimento (Q) dos hidrogéis HPVA

HPVA	Solvente	Percentual de intumescimento no equilíbrio (S%)	Coeficiente de intumescimento (Q)
10:1	Água	704,59	7,01
20:1	Água	578,67	5,76
100:1	DMSO	678,69	7,46

Fonte: autoria própria

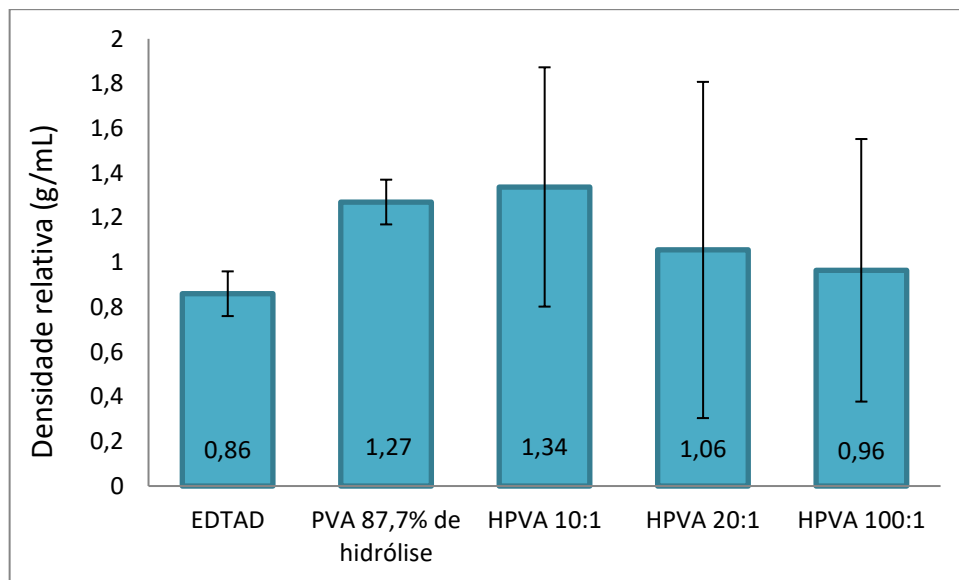
Verifica-se a partir dos dados, que o percentual de intumescimento no equilíbrio (S%) e o coeficiente de intumescimento (Q) ocorreu em a água para os HPVA 10:1 e 20:1 sendo o 10:1 o que obteve o maior S% e o maior Q, fato que se justifica pelo HPVA 10:1 ser menos

entrecruzado do que o HPVA 20:1, o que facilita a mobilidade das cadeias e conseqüentemente, a entrada de água na estrutura do hidrogel.

3.4.2.4 Determinação da densidade dos hidrogéis

A densidade avaliada por picnometria demonstrou que o grau de reticulação não implica necessariamente em aumento ou diminuição da densidade, conforme demonstra a Figura 24, tendo em vista que o HPVA 20:1 apresentou maior densidade de ligações cruzadas.

Figura 24: Densidade dos hidrogéis HPVA comparadas ao PVA.



Fonte: autoria própria.

Observa-se que a densidade é sequencial de acordo com a estequiometria calculada para a síntese dos hidrogéis, sendo o HPVA 10:1 (10 mols de PVA para 1 mol de EDTAD) o mais denso, com 1,34 g/cm³, seguido pelo 20:1 (20 mols de PVA para 1 mol de EDTAD) com 1,06 g/cm³, e o 100:1 (100 mols de PVA para 1 mol de EDTAD) com 0,96 g/cm³, respectivamente. O que se justifica devido à densidade do PVA ser maior do que a do EDTAD, sendo de 1,27 g/cm³ e 0,86 g/cm³, respectivamente.

Essa variação permite inferir que a quantidade de PVA está presente nos hidrogéis na proporção 10:1>20:1>100:1, e que a densidade não pode ser relacionada à quantidade de ligações cruzadas presentes nos hidrogéis. A densidade de ligações cruzadas será tratada no item 3.4.2.6.

3.4.2.5 Determinação da variação de volume

Através da verificação de variação de volume entre os hidrogéis secos e intumescidos, verifica-se que o volume é diretamente influenciado pela quantidade de EDTAD presente na reação, sendo o volume reduzido igual a 0,0427 para HPVA 10:1, 0,0513 para o HPVA 20:1 e 0,0896 para o HPVA 100:1, conforme demonstrado na Tabela 9.

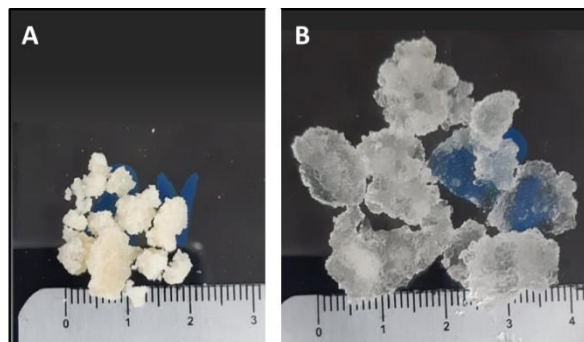
Tabela 9: Volume dos hidrogéis secos e intumescidos.

	HPVA 10:1	HPVA 20:1	HPVA 100:1
Densidade (g/cm ³)	1,34	1,06	0,96
V seco (cm ³)	0,0828	0,1005	0,1081
V intumescido (cm ³)	1,9391	1,9580	1,2061
V reduzido (cm ³)	0,0427	0,0513	0,0896

Fonte: autoria própria.

O volume reduzido é inversamente proporcional à densidade, mas verifica-se que o volume e a densidade não possuem uma relação direta com o percentual de intumescimento e densidade de ligações cruzadas. A Figura 25 mostra o HPVA seco em A e intumescido em B, para demonstrar a variação de volume decorrente de 24h em água para intumescimento.

Figura 25: Hidrogel HPVA 10:1 seco e intumescido.



Fonte: autoria própria.

3.4.2.6 Determinação da densidade de ligações cruzadas de acordo com a teoria de Flory-Rehner

A partir dos dados calculados nos itens 3.4.2.4 e 3.4.2.5, considerando o parâmetro de interação polímero-solvente como 0,34 e o volume molar do solvente puro, no caso a água, como $19,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, foi construída a Tabela 10, na qual encontram-se também os valores de densidade de ligações cruzadas.

Tabela 10: Parâmetros de solubilidade

	HPVA 10:1	HPVA 20:1	HPVA 100:1
Volume reduzido (Vr)	0,0427	0,0513	0,0896
Densidade [g/cm ³] (ρ)	1,34	1,06	0,96
Parâmetro de solubilidade [(cal/cm ³) ^{1/2}] (δ)	23,5 (água)	23,5 (água)	12,93 (DMSO)
Parâmetro de interação polímero-solvente (χ)	0,34	0,34	0,34
Densidade de ligações cruzadas [g/cm ³]	30,41	59,48	Não foi possível calcular

Fonte: autoria própria

Observa-se que a densidade de ligações cruzadas não aumenta de acordo com o aumento da quantidade de EDTAD em proporção ao PVA utilizados no cálculo estequiométrico, tendo em vista que o HPVA 10:1 possui 30,41 g/cm³ de ligações cruzadas, enquanto o 20:1 apresenta 59,48 g/cm³.

Apesar dos cálculos estequiométricos para a síntese dos hidrogéis, verificou-se que o HPVA possui uma faixa ótima de síntese em termos de quantidade de EDTAD com relação ao PVA, pois devido aos valores obtidos de densidade de ligações cruzadas, verificou-se que o HPVA 20:1 é mais entrecruzado do que o 10:1, que por sua vez, provavelmente é mais entrecruzado do que o 100:1, uma vez que ele tornou-se uma solução em água e acetato de etila.

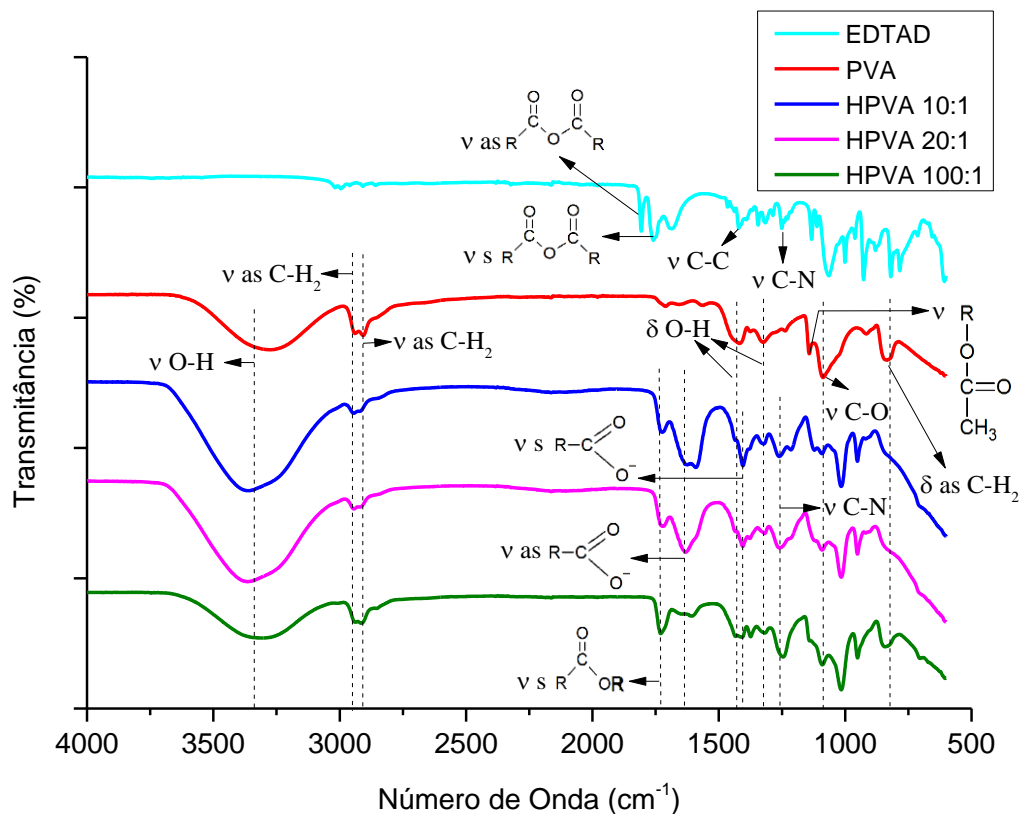
A densidade de ligações cruzadas é inversamente proporcional ao percentual de absorção de água, fato justificado pela maior liberdade de mobilidade das cadeias poliméricas em polímeros menos entrecruzados, conforme citado por Flory-Rehner.

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

As curvas presentes no FTIR demonstram a eficiência na síntese dos hidrogéis, que agregam bandas presentes tanto no PVA quanto no EDTAD. Fica evidente também a diferença

entre os três hidrogéis sintetizados, comprovando a eficiência da síntese. Os espectros estão na Figura 26.

Figura 26: Espectros de FTIR do EDTAD, PVA, HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1.



Fonte: autoria própria.

A partir dos espectros obtidos, foram descritas as principais bandas características para o EDTAD na Tabela 11, PVA na Tabela 12 e para os hidrogéis na Tabela 13.

Tabela 11: Principais bandas características do EDTAD e suas atribuições.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
1806	Vibração de estiramento assimétrico de C=O de anidrido de ácido carboxílico
1760	Vibração de estiramento simétrico de C=O de anidrido de ácido carboxílico
1420	Vibração de estiramento C-C
1253	Vibração de estiramento de C-N de amina terciária

Fonte: Silverstein e Webster (2000).

Observa-se a partir da Figura 26 e Tabela 11 as bandas presentes em 1806 cm^{-1} e 1760 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento assimétrico e simétrico de C=O de anidrido de ácido carboxílico respectivamente e vibração de estiramento de C-N de amina terciária em 1312 cm^{-1} , as quais são as bandas principais presentes no EDTAD. Tais bandas também foram descritas por Freitas (2020) e Senna (2014). Está presente também a banda referente à vibração de estiramento C-C em 1420 cm^{-1} .

Tabela 12: Principais bandas características do PVA e suas atribuições.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3319	Vibração de estiramento de O-H associado
2940	Vibração de estiramento axial assimétrico de C-H ₂
2853	Vibração de estiramento axial simétrico de C-H ₂
1420	Deformação angular O-H secundário no plano
1330	Deformação angular O-H secundário no plano
1140	Vibração de estiramento de acetato de vinila
1092	Vibração de estiramento de C-O da função álcool
839	Deformação angular assimétrica no plano de C-H ₂ de cadeias longas

Fonte: Silverstein e Webster (2000).

Através da Tabela 12 observa-se as bandas de vibração de estiramento de O-H associado em 3319 cm^{-1} e duas bandas referentes à deformação O-H secundário no plano, presentes em 1420 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} , devido aos grupos hidroxila presentes no PVA. Verifica-se também a vibração de estiramento axial assimétrico e simétrico de C-H₂ em 2940 e 2853 cm^{-1} , respectivamente, e vibração de estiramento de C-O da função álcool presente em 1092 cm^{-1} . Além das bandas características do PVA, há a banda vibração de estiramento de acetato de vinila presente em 1140 cm^{-1} devido aos grupos acetato presentes, uma vez que o PVA utilizado possui 87,7% de grau de hidrólise, ou seja, possui 12,3% dos grupos acetato não substituídos pelos grupos hidroxila.

Tabela 13: Principais bandas características dos hidrogéis HPVAs e suas atribuições.

Número de Onda (cm⁻¹)	Atribuições
3319	Vibração de estiramento de O-H associado
2940	Vibração de estiramento axial assimétrico C-H ₂
2853	Vibração de estiramento axial simétrico C-H ₂
1730	Vibração de estiramento simétrico de C=O éster
1634	Vibração de estiramento axial assimétrico de ânion carboxilato
1420	Deformação angular O-H secundário no plano
1400	Vibração de estiramento axial simétrico de ânion carboxilato
1330	Deformação angular O-H secundário no plano
1253	Vibração de estiramento de C-N de amina terciária
1092	Vibração de estiramento de C-O da função álcool
839	Deformação angular assimétrica no plano de C-H ₂ de cadeias longas

Fonte: Silverstein e Webster (2000).

Uma característica importante no espectro do HPVA é a ausência das bandas presentes em 1806 cm⁻¹ e 1760 cm⁻¹ referentes à vibração de estiramento assimétrico e simétrico de C=O de anidrido de ácido carboxílico, respectivamente e em 1312 e 956 cm⁻¹ referentes à vibração de estiramento assimétrico e simétrico de C-O de anidrido, respectivamente. Tais bandas estão presentes no espectro do EDTAD, mas desaparecem devido à quebra de uma ou ambas as ligações C-O para a ligação entre o EDTAD e o PVA, desfazendo a função anidrido e resultando no aparecimento das bandas em 1730 cm⁻¹, referente à vibração de estiramento simétrico de C=O de éster e vibração de estiramento axial assimétrico e simétrico de ânion carboxilato presentes em 1634 e 1400 cm⁻¹. Observa-se que as bandas características do ânion carboxilato presentes em 1634 e 1400 cm⁻¹ se intensificam no HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1, respectivamente, o que se justifica pelo ânion carboxilato estar presentes tanto na ligação entre o PVA e o EDTAD quanto nas ligações pingentes. Contudo, isso não é verificado para a banda característica de C=O de éster presente em 1730 cm⁻¹, sugerindo que a diferença entre o grau de reticulação entre os três hidrogéis não é alto o suficiente para ser observado através de FTIR devido às limitações da análise e equipamento.

A banda referente ao estiramento de C-N de amina terciária presente em 1253 cm⁻¹ está presente tanto no EDTAD quanto nos hidrogéis, tendo em vista que o grupo amina permanece após a síntese.

Todas as bandas características do PVA permanecem nos hidrogéis, com exceção da banda de vibração de estiramento de acetato de vinila presente em 1140 cm⁻¹ no espectro do PVA. Contudo, a banda presente em 1092 cm⁻¹ referente à vibração de estiramento de C-O da

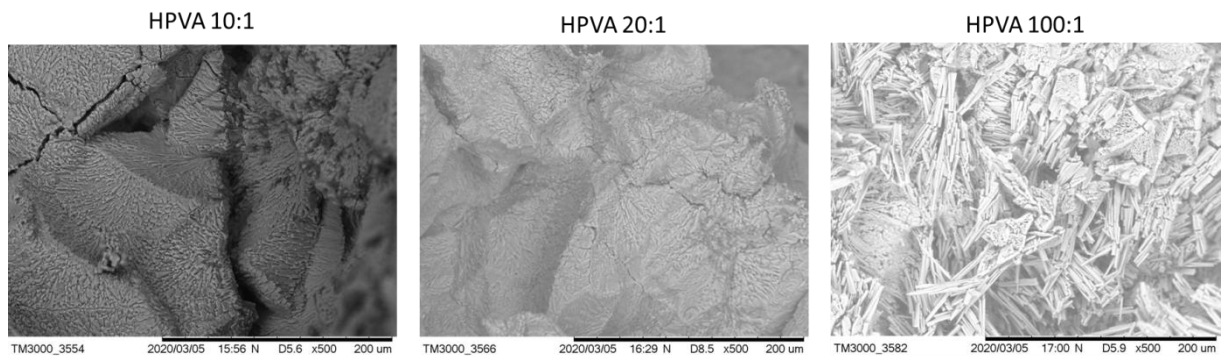
função álcool, é menos intensa nos hidrogéis do que no PVA, fato que se justifica pelas ligações entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos ácido carboxílico do EDTAD, dando origem aos grupos éster.

A banda presente em 839 cm^{-1} , referente à ligação C-H₂ angular assimétrica no plano de cadeias longas está presente também nos hidrogéis, contudo em maior quantidade nos hidrogéis menos entrecruzados, tendo em vista que possuem PVA em maior proporção.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de conhecer a morfologia superficial dos hidrogéis estudados foi feita a microscopia eletrônica de varredura, cujas imagens obtidas estão na Figura 27.

Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis HPVA 10:1, HPVA 20:1 e HPVA 100:1 (500X).



Fonte: autoria própria.

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou que mesmo possuindo a mesma composição, o fato de a síntese ter sido efetuada em diferentes proporções entre o agente entrecruzador e o PVA implicou em estruturas consideravelmente distintas, sendo possível afirmar que o grau de entrecruzamento interfere diretamente na morfologia do material.

Os três hidrogéis possuem os três tipos de estruturas, mas em proporções diferentes, sendo as formas demonstradas as que aparecem em maior proporção em cada hidrogel, conforme Figura 27.

As imagens obtidas mostram diferenças claras entre os diferentes hidrogéis, sendo que o HPVA 10:1 apresenta estrutura rugosa, o HPVA 20:1 se assemelha a uma rede ou esponja, enquanto o HPVA 100:1 se parece muito com fibras, mesmo tendo uma resina como base. Não foi possível observar a presença de poros em nenhum dos três hidrogéis.

3.4.5 Termogravimetria (TG)

A aplicação da Termogravimetria (TG) nos hidrogéis desempenhou um papel significativo na avaliação das propriedades térmicas, composição e comportamento desses materiais em comparação com seus constituintes, PVA e EDTAD. A

Figura 28 e Figura 29, apresentam as curvas de TG e DTG, respectivamente, para os hidrogéis, PVA e EDTAD. A

Tabela 14 apresenta a temperatura máxima com a porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação térmica.

Figura 28: Curvas termogravimétricas (TG) dos HPVAs e seus constituintes

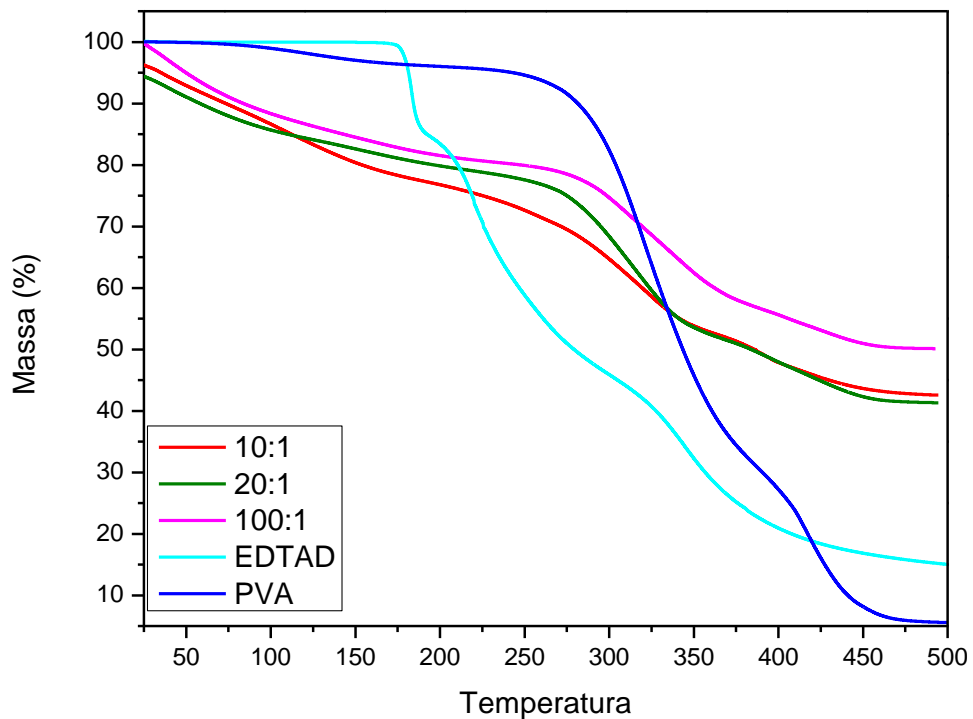
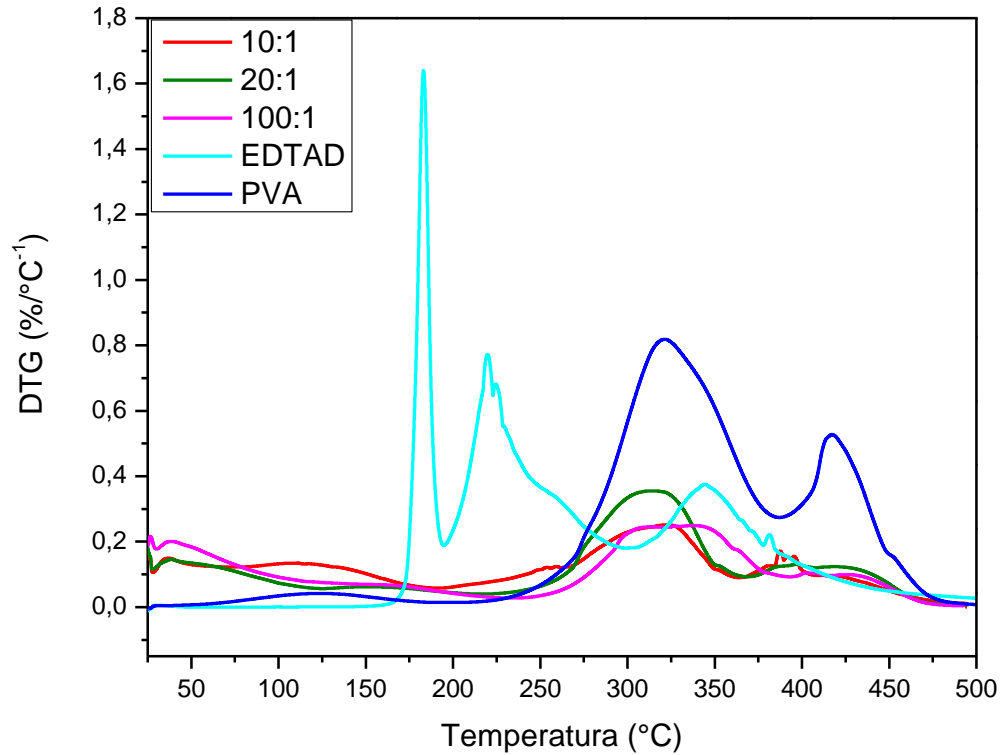


Figura 29: Curvas das derivadas termogravimétricas (DTG) dos HPVAs e seus constituintes**Tabela 14:** Resultados da Termogravimetria

Amostra	Estágios de degradação térmica												Resíduo %	
	1°		2°		3°		4°		5°		6°			
	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%		
PVA	122,35	3,82	322,4	65,18	415,84	25,6	–	–	–	–	–	–	–	5,26
EDTAD	183,03	15,07	219,01	38,82	342,15	27,08	–	–	–	–	–	–	–	13,43
100:1	26,17	1,59	37,31	11,6	164	6,42	328,21	23,95	405,95	2,85	426,7	3,42	–	50,26
20:1	37,26	9,74	154,48	5,22	313,75	27,44	396,3	4,74	420	5,4	–	–	–	41,56
10:1	35,98	5,12	112,59	13,33	323,34	25,19	388	5,25	–	–	–	–	–	42,63

O PVA apresentou três estágios de degradação térmica, sendo o primeiro observado a 122,35°C, resultando na perda de 3,82% da massa. Este pico é característico da evaporação de água e compostos voláteis presentes na amostra. As duas subsequentes degradações ocorreram a 322,4°C e 415,84°C. A perda principal ocorreu no segundo estágio, onde 65,18% da massa

foi degradada devido à pirólise da matriz de PVA, resultante da quebra das ligações C-O. O terceiro estágio, a 415,84°C, é atribuído à degradação dos produtos formados durante o segundo estágio e à decomposição das cadeias poliméricas remanescentes (Gomaa *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2023; Murugan *et al.*, 2023).

O termograma EDTAD revelou três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio de degradação térmica foi rápido, apresentando um pico na derivada termogravimétrica (DTG) a 183,03°C, com uma perda de massa correspondente a 15,07%. Os dois estágios subsequentes de decomposição ocorreram a 219,01°C e 342,15°C, com perdas de massa de 38,82% e 27,08%, respectivamente. O percentual de matéria inorgânica residual foi determinado como 13,43%.

Ao analisar os termogramas dos hidrogéis, é possível deduzir que eles exibem uma estabilidade térmica inferior ao PVA até 350 °C, mas demonstrando-se mais estáveis após essa temperatura. Essa observação corrobora com estudos anteriores de outros pesquisadores que sintetizaram hidrogéis de PVA (Gomaa *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2023), inclusive aqueles utilizando EDTAD como agente de reticulação, que sintetizou um hidrogel de acetato de celulose e EDTAD (Senna *et al.*, 2014). Todos os casos manifestaram um primeiro estágio de degradação térmica próximo a 35°C, atribuído à evaporação de compostos voláteis e água.

Notavelmente, o hidrogel na proporção 20:1 exibiu a maior perda percentual de massa neste estágio, atingindo 9,74%. Essa ocorrência pode ser justificada pela presença de uma densidade maior de ligações cruzadas nesse hidrogel específico, proporcionando um ambiente mais eficiente para a retenção de umidade e compostos de baixo peso molecular, como os voláteis.

O hidrogel na proporção 100:1 manifestou a menor estabilidade térmica, evidenciando-se por meio de seis estágios distintos de degradação. Este hidrogel segue uma estequiometria que envolve 100 mols de grupos OH livres do PVA para 1 mol de EDTAD, resultando em uma maior presença de cadeias poliméricas de PVA sem reticulação. Tal configuração proporcionou um aumento no número de estágios de degradação e, conseqüentemente, uma redução na estabilidade térmica do hidrogel.

Foi observado nos hidrogéis as decomposições térmicas referentes ao PVA em aproximadamente 300 e 400°C, característicos da decomposição das cadeias poliméricas do PVA (Ingtipi *et al.*, 2023).

Pelos termogramas verifica-se que os três hidrogéis não tiveram perda completa de massa, isso é devido ao fato de a lavagem após a neutralização ter sido feita com NaCl com o

intuito de retirar o solvente DMSO, que é tóxico para as plantas, conforme demonstrado no teste de fitotoxicidade, por osmose pois por centrifugação a separação não foi possível. Além do NaCl há também um resíduo carbonáceo, decorrente da queima do HPVA em atmosfera não oxidante (nitrogênio), visto que como não há oxigênio suficiente para a ocorrência da combustão completa, ocorre a pirólise, que é a decomposição térmica na ausência de oxigênio.

3.5. CONCLUSÃO

Diante das metodologias e análises apresentadas, verifica-se que as etapas de síntese foram eficazes e as caracterizações foram efetuadas, demonstrando que os hidrogéis são promissores e suas rotas sintéticas, eficientes.

A partir da análise de absorção de água verifica-se que o HPVA 10:1 possui maior capacidade de absorção e que com o passar do tempo a diferença entre o HPVA 10:1 e o 20:1 torna-se mais expressiva, chegando a 20543,79% e 16156,21% respectivamente. Contudo, acredita-se que este percentual possa aumentar, tendo em vista que tais hidrogéis não apresentaram sinais de degradação até o final da análise. Para o HPVA 100:1 observa-se que o percentual de intumescimento começa a reduzir de 2 até 7 dias de análise, quando não foi possível efetuar sua pesagem devido a uma aparente dissolução em água, o que indica uma possível degradação por hidrólise. Além disso, quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menor o potencial de intumescimento.

Observa-se que a densidade de ligações cruzadas não aumenta de acordo com o aumento da quantidade de EDTAD em proporção ao PVA utilizados no cálculo estequiométrico, tendo em vista que o HPVA 10:1 possui 30,41 g/cm³ de ligações cruzadas, enquanto o 20:1 apresenta 59,48 g/cm³. Apesar dos cálculos estequiométricos para a síntese dos hidrogéis, verificou-se que o HPVA possui uma faixa ótima de síntese em termos de quantidade de EDTAD com relação ao PVA, pois devido aos valores obtidos de densidade de ligações cruzadas, verificou-se que o HPVA 20:1 é mais entrecruzado do que o 10:1, que por sua vez, provavelmente é mais entrecruzado do que o 100:1, uma vez que ele se tornou uma solução em água.

Através da análise termogravimétrica foi possível verificar que os hidrogéis exibem uma estabilidade térmica inferior ao PVA até 350 °C, mas demonstrando-se mais estáveis após essa temperatura. A análise de TG demonstra também que o HPVA 20:1 obteve a maior porcentagem de perda de massa, decorrente da maior quantidade de ligações cruzadas presentes no mesmo, enquanto o 100:1 demonstrou ser o menos estável termicamente.

Portanto os hidrogéis HPVA apresentam-se como materiais promissores para uso racional de água e devido às suas características químicas, possuem capacidade para a liberação de fertilizantes.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. Ligações cruzadas. In: AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007. p. 29-31.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 4, p. 174-181, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14283: In Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, p. 8. 1999.
- American Society for Testing and Materials - Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids, ASTM D471/2016a. Disponível em: <<https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0471-16A%7Cen-US&proxycl=https%3A%2F%2Fsecure.astm.org&fromLogin=true>>. Acesso em: 25/11 às 01:40 h.
- American Society for Testing and Materials – ASTM. – “Annual Book of Standard”, ASTM 1239-55, p.175 (1979).
- BNDES Setorial. **Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética**. Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.
- BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): Síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 4, p. 278-284, 2009.
- BOTARO, V. R; SENNA, A. M. Visão geral: hidrogéis, propriedades, classificação e importância histórica. In: Botaro V. R (Org.). **Hidrogéis derivados de polímeros naturais: desenvolvimento e aplicações**. 1 ed. São Carlos: Editora UFSCar, 2021. p. 8-26.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 3ª edição. New York: John-Wiley, p. VII/12. 1989.
- BUWALDA, S. J.; BOERE, K. W. M.; DIJKSTRA, P. J.; FEIJEN, J.; VERMONDEN, T.; HENNINK, W.E. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. **Journal Controlled Release**, v. 190, p. 254-273, 2014. doi:10.1016/j.jconrel.2014.03.052
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- CHEN, X., *et al.* Facile approach to the fabrication of 3D cellulose nanofibrils (CNFs) reinforced poly (vinyl alcohol) hydrogel with ideal biocompatibility. **Carbohydrate Polymers**, 2017.

COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, vol. 31, n.º. 6, p. 1460-1466, 2008.

DAI, W.; BARBARI, T. Hydrogel membranes with mesh size asymmetry based on the gradient crosslinking of poly (vinyl alcohol), **Journal of Membrane Science**, vol. 156, p. 67–79, 1999. doi:10.1016/S0376-7388(98)00330-5.

DANTAS, P. A.; BOTARO, V. R. Synthesis and Characterization of a New Cellulose Acetate-Propionate Gel: Crosslinking Density Determination. **Open Journal of Polymer Chemistry**, vol. 2(4), p. 144–151, 2012. doi:10.4236/ojpcem.2012.24019

Decreto n.º. 75.585, de 9 de abril de 1975. Brasil. Disponível em: < <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-75583-9-abril-1975-424119-publicacaooriginal-1-pe.html> >. Acesso em: 14 de fev. de 2019.

DING, L.; CHEN, L.; HU, L.; FENG, X.; MAO, Z.; XU, H.; SUI, X. Self-healing and acidochromic polyvinyl alcohol hydrogel reinforced by regenerated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, vol. 255, p. 117331, 2021. doi:10.1016/j.carbpol.2020.117331.

DOI, Y.; TOKITA, M. Real Space Structure of Opaque Gel. **Langmuir**, vol. 21(2), p. 5285–5289, 2005. doi:10.1021/la050453n.

ESTEVEES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, p. 575, 1998.

FERNÁNDEZ-ARÉVALO, T. *et al.* Quantitative assessment of energy and resource recovery in wastewater treatment plants based on plant-wide simulations. **Water Research**, vol. 118, p. 272-288, 2017. doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.001.

FIGUEIREDO FILHO, D. B; SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, vol. 18, n.º 1, 2009.

FINCH, C. A. **Poly Vinyl Alcohol, Properties and Applications**, John-Wiley, New York, 1973.

FLORY, P. J.; REHNER, J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **Rubber The Journal of Chemical Physics**, vol. 11, p. 1214, 1943.

FREITAS, R. R. M. **Estudo da acetilação do amido de milho visando a síntese de hidrogéis**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, 2020.

GAAZ, T.S.; SULONG, A. B.; AKHTAR, M.N; KADHUM, A.A.H.; MOHAMAD, A.B.; AL-AMIERY, A.A. MCPHEE, D.J. Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and heir nanocomposites. **Molecules**. vol. 20, p. 22833–22847, 2015. doi:10.3390/molecules201219884.

GHORPADE, V.S.; DIAS, R.J.; MALI, K.K.; MULLA, S.I. Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-polyvinyl alcohol hydrogel films for extended release of water soluble basic drugs. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.05.013>.

GOMAA, M. M., HUGENSCHMIDT, C., DICKMANN, M., ABDEL-HADY, E. E., MOHAMED, H. F. M., & ABDEL-HAMED, M. O. (2018). Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20(44), 28287–28299. <https://doi.org/10.1039/C8CP05301D>

HENNINK, W. & NOSTRUM, C. F. Novel cross-linking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, p. 13–36, 2002. doi: 10.1016/s0169-409x(01)00240-x.

HERNÁNDEZ, R.; SARAFIAN, A.; LÓPEZ, D.; MIJANGOS, C. Viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) hydrogels and ferrogels obtained through freezing–thawing cycles, **Polymer**, vol.45, p. 5543–5549, 2004. doi:10.1016/j.polymer.2004.05.061.

HIRAI, T.; MARUYAMA, H.; SUZUKI, T.; HAYASHI, S. Shape memorizing properties of a hydrogel of poly (vinyl alcohol), **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 45 (10), p. 1849 – 1855, 1992. doi:10.1002/app.1992.070451019.

HOTI, G.; CALDERA, F.; CECONE, C.; RUBIN PEDRAZZO, A.; ANCESCHI, A.; APPLETON, S.L.; KHAZAEI MONFARED, Y.; TROTTA, F. Effect of the Cross-Linking Density on the Swelling and Rheological Behavior of Ester-Bridged - Cyclodextrin Nanosponges. **Materials**, vol. 14, p. 478, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14030478>.

HU, J.-L., ZHANG, Y.-X., SONG, C.-H., WEI, H.-G., ZHONG, C., & CHU, L.-Q. (2023). Preparation and characterization of carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol composite hydrogel with improved mechanical and antibacterial properties. **Reactive and Functional Polymers**, 187, 105592. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105592>

HUTCHINSON, G. E. **A Treatise on Limnology: Limnological Botany**. vol. 3. New York: John Wiley & Sons. 1975.

INGTIPI, K., CHOUDHURY, B. J., & MOHOLKAR, V. S. Ultrasound assisted lignin-decorated MWCNT doped flexible PVA–Chitosan composite hydrogel. **Materials Today Communications**, vol. 35, p. 105676, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105676>

ISHERWOOD K. F. **Mineral fertilizer use and the environment**. Paris: IFA, 2000. p. 63.

JENSEN, B.E.B.; SMITH, A.A.A.; FEJERSKOV, B.; POSTMA, A.; SENN, P.; REIMHULT, E.; PLA-ROCA, M.; ISA, L.; SUTHERLAND, D.S.; STÄDLER, B.; ZELIKIN, A.N. Poly (vinyl alcohol) physical hydrogels: Noncryogenic stabilization allows nano- and microscale materials design. **Langmuir**, 2011. doi:10.1021/la201595e.

KASSEM, I.; ABLOUH, E.-H.; EL BOUCHTAOUI, F.-Z.; KASSAB, Z.; KHOULOU, M.; SEHAQUI, H.; GHALFI, H.; ALAMI, J.; EL ACHABY, M. Cellulose nanocrystals-filled poly (vinyl alcohol) nanocomposites as waterborne coating materials of NPK fertilizer with slow release and water retention properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 189, p. 1029–1042, 2021. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.08.09.

KIM, D. Y.; PARK, H.; PARK, Y.-I.; LEE, J.-H. Polyvinyl alcohol hydrogel-supported forward osmosis membranes with high performance and excellent pH stability. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 99, p. 246–255, 2021. doi:10.1016/j.jiec.2021.04.040.

KOPECEK, J. Hydrogels: From Soft Contact Lenses and Implants to Self-Assembled Nanomaterials. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, vol. 47, p. 5929–5946, 2009. <https://doi.org/10.1002/pola.23607>.

KOWALSKI, G.; KIJOWSKA, K.; WITCZAK, M.; KUTERASINSKI, L.; LUKASIEWICZ, M. Synthesis and Effect of Structure on Swelling Properties of Hydrogels Based on High Methylated Pectin and Acrylic Polymers. **Polymers**, vol. 11, p. 114, 2019.

KUNG FU PANDA. Direção: Mark Osborne e John Stevenson. Intérpretes: Jack Black, Dustin Hoffman, Angelina Jolie. Roteiro: Jonathan Aibel e Glenn Berger. [S. l.]: DreamWorks Animation LLC, 2008. 1 DVD (90 min).

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. vol. 85. Editora CRC press, 2004.

LIU, S.; WU, Q.; SUN, X.; YUE, Y.; TUBANA, B.; YANG, R.; CHENG, H. N. Novel alginate-cellulose nanofiber-poly (vinyl alcohol) hydrogels for carrying and delivering nitrogen, phosphorus and potassium chemicals. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 172, p. 330–340, 2021. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.01.06.

MARGALEF, R. **Limnologia**. Barcelona: Editora Omega, 1100 p, 1983.

MARTEN, F. L. Vinyl alcohol polymers. in: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G. & MENGES G. (eds.). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. vol. 17. New York: John-Wiley, 1985.

MATSUMURA, S. *et al.* Novel Poly (vinyl alcohol) - Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. **Macromolecules**, vol. 32, n°. 23, 1999.

MILLON, L. E.; MOHAMMADI, H.; WAN, W. K. Anisotropic polyvinyl alcohol hydrogel for cardiovascular applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, vol. 79 B (2), p. 305–311, 2006. doi:10.1002/jbm.b.30543.

MORAES *et al.* Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 28(3), p. 738-745, 2008.

MURUGAN, D.; SRUTHI, A.; GOPAN, G.; MANI, M.; KANNAN, S. Design and fabrication of dysprosium impregnated polyvinyl alcohol hydrogels. Physicochemical, mechanical,

bioimaging and in vitro evaluation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 229, p. 113470, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113470>

OLIVEIRA, V. **Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose utilizando o dianidrido do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico e o dianidrido da 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico como agente reticulante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, 2008.

OSSIPOV, D.A.; HILBORN, J. Poly (vinyl alcohol)-Based Hydrogels Formed by “Click Chemistry,” **Macromolecules**, vol. 39, p. 1709–1718, 2006. doi:10.1021/ma052545p.

OTSUKA, E.; KUDO, S.; SUGIYAMA, M.; SUZUKI, A. Effects of microcrystallites on swelling behavior in chemically crosslinked poly (vinyl alcohol) gels, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 49, p. 96–102, 2010. doi:10.1002/polb.22161.

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

PEPPAS, N. A.; KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 11, p.1-35, 1993.

RASIA, G. M. **Síntese e funcionalização de hidrogéis de poli (álcool vinílico)**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

Redação Globo Rural. 4 fatores que causam degradação do solo na agricultura. Globo Rural, 03 de dez. de 2014. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2014/12/4-motivos-que-causam-degradacao-do-solo-na-agricultura.html>>. Acesso em: 14 de fev. de 2019.

REETZ JR., H. F. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**. São Paulo: ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos), 2017.

SALIMI-KENARI, H.; MOLLAIE, F.; DASHTIMOUGHADAM, E.; IMANI, M.; NYSTRÖM, B. Effects of chain length of the cross-linking agent on rheological and swelling characteristics of dextran hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, vol. 181, p. 141–149, 2018. doi:10.1016/j.carbpol.2017.10.056.

SENNA, A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogel derivado de acetato de celulose e etilenodiaminotetracético (EDTA) como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK e retenção de água em solo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, 2015.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 260–268, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.017>

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000.

TOKITA, M. Structure and Frictional Properties of Colloid Gel. **Polymers**, vol. 6, p. 651–666, 2014. doi:10.3390/polym6030651

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO) – World Water Assessment Programme (WWAP). Wastewater: The Untapped Resource. **The United Nations World Water Development Report**. Paris, 2017. Disponível em: < www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource/ >. Acesso em: 09 de mar. de 2022.

VLIEBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P.; SCHACHT, E. Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review. **Biomacromolecules**, v.12, p. 1387-1408, 2011.

WARD, A. J.; AROLA, K.; BREWSTER, E. T.; MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis. **Water Research**, vol. 135, p. 57-65, 2018. doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3ª Edição. Editora Academic Press, 1006 p, 2001.

WITONO, J.R.; NOORDERGRAAF, I.; HEERES, H.J.; JANSSEN, L.P.B.M.; HEERES, H. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, vol. 103, p. 325–332, 2014. doi:10.1016/j.carbpol.2013.12.056.

WONG, R.S.H.; ASHTON, M.; DODOU, K. Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels. **Pharmaceutics**, vol. 7, p. 305–319, 2015. doi:10.3390/pharmaceutics7030305.

WU, K.; HAN, H.; XU, L.; GAO, Y.; YANG, Z.; JIANG, Z.; DE SCHUTTER, G. The improvement of freezing–thawing resistance of concrete by cellulose/polyvinyl alcohol hydrogel. **Construction and Building Materials**, vol. 291, p. 123274, 2021. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.12.

XU, T.; YANG, D.; ZHANG, S.; ZHAO, T.; ZHANG, M.; YU, Z.-Z. Antifreezing and stretchable all-gel-state supercapacitor with enhanced capacitances established by graphene/PEDOT-polyvinyl alcohol hydrogel fibers with dual networks. **Carbon**, vol. 171, p. 201-210, 2021. doi:10.1016/j.carbon.2020.08.071.

4 ARTIGO 2 - APLICAÇÃO DE HIDROGEL DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) COMO SUBSTRATO PARA LIBERAÇÃO DE NPK E ÁGUA EM PLANTAÇÕES

4.1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial, exigirá um aumento na produção de alimentos. No entanto, os recursos hídricos disponíveis não são suficientes, com a agricultura consumindo grande parte da água mundial disponível. Além do desperdício de água nas plantações, o esgotamento do solo compromete a capacidade de produção, pois os nutrientes essenciais são retirados sem reposição adequada.

Para mitigar esses problemas, a agricultura moderna utiliza fertilizantes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, fornecendo micro ou macronutrientes essenciais como nitrogênio, fósforo e potássio. Apesar de aumentarem a produtividade e ajudarem na preservação de florestas, o uso indiscriminado desses fertilizantes causa sérios impactos ambientais, incluindo contaminação do solo, erosão, lixiviação de nutrientes e emissão de gases que contribuem para a destruição da camada de ozônio.

Além disso, a possibilidade de escassez de água implica na necessidade de novas tecnologias de irrigação, liberação de fertilizantes em solo e uso racional de água. Dentre elas, uma das mais promissoras é a utilização de hidrogéis no solo, pois possuem propriedade de grande absorção e liberação gradativa de água e potencial para ligarem-se a diversas substâncias e realizar liberação de fertilizantes.

Os hidrogéis têm sido apresentados como possível solução em diversas áreas, como na medicina, agricultura, farmacologia, biotecnologia, meio ambiente, entre outras. Isso ocorre devido à sua capacidade de absorver e liberar água, além de outros líquidos e soluções.

Alguns hidrogéis apresentam características de absorção e liberação de íons e moléculas diversas, o que torna sua aplicação ampla. Além disso, alguns são responsivos, ou seja, possuem capacidade de expansão ou contração em resposta à estímulos como temperatura, pH, força iônica, radiação etc.

Com o intuito de colaborar para a redução do desperdício de água em plantações, de reduzir os custos das plantações e reduzir os diversos impactos ambientais decorrentes do uso indiscriminado de fertilizantes, este trabalho visou aplicar o hidrogel de PVA previamente desenvolvido, conforme artigo 1, para liberação de água e nutrientes NPK em solo.

4.2. REFERENCIAL TEÓRICO

4.2.1 Uso racional de água em solo

De acordo com a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), e com o World Water Council (WWC), em 2050 a população mundial será de mais de 9 bilhões de pessoas e para atender essa crescente e cada vez mais exigente demanda alimentícia, será necessário aumentar a produção de alimentos em pelo menos 60% (FAO, 2015). Contudo, a quantidade de água necessária para tal adequação não está disponível, podendo aumentar a quantidade de água captada para plantio em apenas 10% (FAO, 2017).

Cerca de 69% da água do mundo é destinada à irrigação, água para rebanhos bovinos e aquicultura, podendo chegar a 95% em países em desenvolvimento (FAO, 2011). Um estudo de 2003 demonstrou que durante o processo, aproximadamente 60% desta é perdida por meio de evaporação ou percolação em plantações (Rebolças, 2003), logo, em média 35% da água potável do mundo é desperdiçada devido à falta de tecnologias e investimentos para uso racional de água na agricultura.

O tratamento de água em âmbito global está por volta de 20%, ou seja, cerca de 80% das águas residuais, tanto municipais quanto industriais são despejadas no meio ambiente sem tratamento prévio, incluindo também a água residual da agricultura (UNESCO - WWAP, 2017).

Recuperar nutrientes, assim como metais preciosos são meios de tratamento de água, além de aumentar o valor agregado dos processos (UNESCO - WWAP, 2017), sendo que a recuperação de nitrogênio, fósforo e potássio das águas residuais poderia suprir 13,4% da demanda mundial por tais nutrientes, no entanto, tais tecnologias são pouco aplicadas e ainda ineficientes (Fernández-Arévalo *et al.*, 2017; Ward *et al.*, 2018). Desta forma, a inovação será crucial para a produção sustentável de alimentos, ou seja, com mínimos impactos ambientais e desperdício de água.

4.2.2 Fertilizantes

Devido ao crescimento populacional, a utilização adequada de fertilizantes é uma das principais formas de promover a segurança alimentar. Sem a utilização destes produtos, a

produção de alimentos seria reduzida em aproximadamente 50% e assim, seria necessária a conversão de mais áreas florestais ou de reserva para produção de culturas (Reetz, 2017).

Durante o período de crescimento de qualquer tipo de cultura, se há uma deficiência de algum nutriente, existe uma possibilidade potencial de perda ou redução na produção, além disso, o aumento na produtividade pode deixar o solo pobre em nutrientes, sendo necessária a suplementação através da aplicação dos fertilizantes (Reetz, 2017).

Na agricultura moderna utiliza-se uma grande quantidade de fertilizantes, que são definidos pelo decreto 75.583 de 1975 como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes às plantas” (BNDES Setorial, 2006).

As plantas contêm os 118 elementos, variando a quantidade dependendo da espécie, mas 14 são considerados como essenciais, ou seja, nenhuma planta é capaz de completar seu ciclo de vida na ausência de um deles, também não sendo possível substituí-los (Reetz, 2017). A Tabela 15 mostra os elementos essenciais, sua forma primária de absorção e número relativo de átomos nas plantas.

Tabela 15: Nutrientes minerais essenciais

Categoria	Nutriente	Forma primária de absorção	Número relativo de átomos nas plantas
Macronutrientes	Nitrogênio (N)	Nitrato (NO_3^-) Amônio (NH_4^+)	1 milhão
	Fósforo (P)	Fosfato (HPO_4^{2-} e HPO_4^-)	60.000
	Potássio (K)	Íon potássio (K^+)	250.000
	Cálcio (Ca)	Íon cálcio (Ca^{2+})	125.000
	Magnésio (Mg)	Íon magnésio (Mg^{2+})	80.000
	Enxofre (S)	Sulfato (SO_4^{2-})	30.000
Micronutrientes	Cloro (Cl)	Cloreto (Cl^-)	3.000
	Ferro (Fe)	Ferro Ferroso (Fe^{2+})	2.000
	Boro (B)	Ácido Bórico H_3BO_3	2.000
	Manganês (Mn)	Íon manganês (Mn^{2+})	1.000
	Zinco (Zn)	Íon zinco (Zn^{2+})	300
	Cobre (Cu)	Íon cúprico (Cu^{2+})	100
	Molibdênio (Mo)	Molibdato (MoO_4^{2-})	1
	Níquel (Ni)	Íon níquel (Ni^{2+})	1

Fonte: Adaptado de Reetz (2017)

Os fertilizantes podem ser de base orgânica, que liberam os nutrientes no solo ao serem digeridos por bactérias, ou inorgânica, que são derivados de minérios e ambos podem ser fornecedores de micro ou macronutrientes. Os macronutrientes mais importantes para as plantas

são o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K), são chamados de macronutrientes primários, os quais possuem diferentes funções de vital importância para todas as plantas, variando-se apenas a quantidade necessária de cada uma delas (BNDES Setorial, 2006). São necessários para o aumento da produção e como agente de prevenção ao processo de desertificação do solo.

Os fertilizantes são classificados como simples, quando contém apenas um dos macronutrientes essenciais (NPK) ou compostos, quando contém dois ou três. Os números nos rótulos das embalagens como 10:10:10 indicam as porcentagens efetivas de N, P_2O_5 e K_2O , respectivamente (Taiz e Zeiger, 2004).

O nitrogênio na forma de gás (N_2) compõe 78% da atmosfera, contudo, como não é reativo precisa ser convertido por microrganismos presentes no solo ou por reações químicas para as formas de amônio e nitrato para possibilitar a absorção pelas plantas (Reetz, 2017).

Fisiologicamente este nutriente faz parte de compostos de carbono, constituindo aminoácidos, amidas, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos, coenzimas, exoaminas, entre vários outros compostos (Evans e Sorger, 1966; Mengel e Kirkby, 1987).

O fósforo (P) está presente nos minerais presentes no solo e assim como o nitrogênio, precisa ser convertido para formas reativas, no caso, os íons fosfato inorgânicos (HPO_4^{2-} e HPO_4^-) (Reetz, 2017).

O fósforo, é importante para a armazenagem de energia e integridade estrutural, sendo componente fundamental em estruturas como fosfato de açúcar, ácidos nucleicos, nucleotídeos, coenzimas, fosfolipídeos, ácido fítico entre outras e possui importante função em reações que envolvem ATP (Evans e Sorger, 1966; Mengel e Kirkby, 1987).

O potássio (K) está presente nos minerais e adsorvido em sua forma iônica (K^+) no solo e em matéria orgânica. É absorvido pelas raízes das plantas em sua forma iônica e possui um papel fundamental para o transporte de água e outros íons através da membrana celular (Reetz, 2017).

Fisiologicamente o potássio é um nutriente que permanece em forma iônica e atua como cofator em mais de 40 enzimas e é fundamental para a manutenção da eletroneutralidade celular e regulação de potenciais osmóticos (Evans e Sorger, 1966; Mengel e Kirkby, 1987).

A produtividade da maioria das culturas é linear à quantidade de fertilizantes que absorvem (Taiz e Zeiger, 2004).

Apesar da necessidade de utilização dos fertilizantes ser cada vez maior, sua utilização excessiva ou incorreta implica em impactos ambientais como acidificação do solo,

contaminação por metais pesados (Isherwood, 2000), toxicidade em seres vivos, poluição de lençóis freáticos e contaminação de águas superficiais (Souza, 2018), podendo resultar em eutrofização.

4.2.3 Deficiências minerais em plantas

O plantio em solos pobres ou degradados exige a utilização de fertilizantes como forma de mitigação tanto para possibilitar a produção quanto para tratar o solo e reduzir os impactos ambientais decorrentes.

A deficiência de nitrogênio inibe o crescimento vegetal e resulta em clorose, que é o amarelecimento das folhas, que em casos severos, amarelam completamente e caem. Pode também acarretar caules mais protuberantes e lenhosos devido ao acúmulo de carboidratos, pois devido à falta de nitrogênio, não são utilizados na síntese de compostos nitrogenados como aminoácidos (Taiz e Zeiger, 2004).

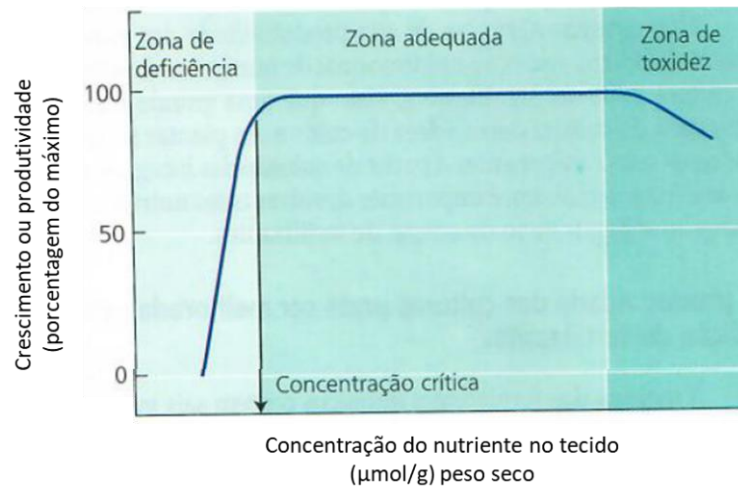
Sintomas da deficiência de fósforo incluem crescimento reduzido das plantas, malformação de folhas, possibilidade de pequenas manchas de tecido morto e produção de antocianinas em excesso, conferindo às folhas uma coloração arroxeada (Taiz e Zeiger, 2004).

A deficiência de potássio prejudica mecanismos de respiração, fotossíntese e regulação do potencial osmótico celular. Os sintomas aparentes são clorose marginal que pode evoluir para necrose, podendo também causar a curvatura e secagem das folhas. Pode acarretar caules fracos, que acarreta maior tendência de tombamento da planta (acamamento) (Taiz e Zeiger, 2004).

Devido à grande importância em ter um solo devidamente rico em minerais, recomenda-se a análise do solo, a qual apresenta os níveis de nutrientes potencialmente disponíveis para as raízes das plantas.

Tendo em vista que a análise do solo não determina a quantidade de nutrientes necessária para cada planta, recomenda-se também a análise química do tecido vegetal, cuja disponibilidade está demonstrada na Figura 30.

Figura 30: Relação entre crescimento ou produtividade e quantidade de nutriente do tecido vegetal



Fonte: Taiz e Zeiger, 2004.

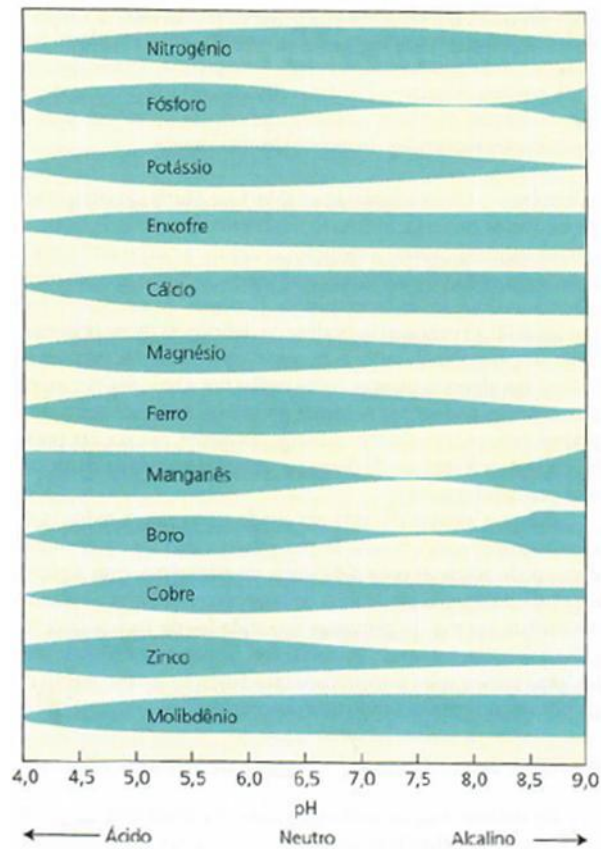
Conforme Figura 30 as plantas apresentam redução de crescimento quando a disponibilidade nutricional é baixa, assim, a adição de fertilizantes está diretamente relacionada ao aumento no crescimento ou produtividade, esta etapa é classificada como zona de deficiência (Taiz e Zeiger, 2004).

Na zona adequada a planta atinge seu potencial máximo de desenvolvimento fazendo com que a adição de fertilizantes não implique mais em aumento de crescimento ou produtividade, no entanto, as plantas continuam a absorver os nutrientes disponíveis, resultando em aumento na concentração dos mesmos nos tecidos (Taiz e Zeiger, 2004).

Cada cultura possui uma tolerância diferente à concentração de nutrientes nos tecidos e conforme ela aumenta além da zona adequada, o crescimento e produtividade diminuem (Taiz e Zeiger, 2004), inferindo-se que a adição de fertilizantes precisa ser efetuada de forma controlada, tanto para não se tornar prejudicial à plantação quanto para reduzir os impactos ambientais decorrentes da lixiviação.

O pH do solo afeta diretamente a disponibilidade dos nutrientes no solo, utilizando a adição de calcário para aumentar o pH de solos ácidos ou enxofre elementar para reduzir o pH de solos básicos (Taiz e Zeiger, 2004). A Figura 31 mostra a variação de nutrientes minerais em solos orgânicos devido à variação de pH.

Figura 31: Influência do pH do solo na disponibilidade de nutrientes em solos orgânicos.



Fonte: (Taiz e Zeiger, 2004).

4.2.4 Problemas ambientais resultantes da utilização incorreta de fertilizantes

Além do desperdício de água, o esgotamento de solo é outro problema diretamente ligado às formas atuais de plantio, pois alterações químicas físicas e biológicas são acarretadas pela prática de plantações sem rotação de culturas por safras consecutivas, resultando em alterações químicas, físicas e biológicas no solo, como a diminuição do teor de matéria orgânica, a degradação da estrutura do solo, a intensificação de processos erosivos e a redução da diversidade e atividade biológica no mesmo (Franchini *et al.*, 2011)

A falta de rotatividade de culturas provoca também alterações físicas no solo, como: redução da aeração, redução da produção de biomassa para cobertura, redução da infiltração e retenção de água e compactação, que por sua vez implica em aumento da densidade e redução da porosidade do solo e conseqüente redução da difusão de oxigênio, que é um dos fatores limitantes ao crescimento radicular. Tais condições interferem diretamente na diversidade biológica e nas reações químicas presentes no solo (Tormena *et al.*, 1998).

A redução da diversidade biológica no solo torna o ciclo de nutrientes como o nitrogênio instável devido à redução da fixação biológica de N, além de reduzir a relação simbiótica micorrízica da estrutura radicular, ambas afetando a nutrição mineral das plantas (Franchini *et al.*, 2011).

As alterações químicas ocorrem porque as plantas retiram do solo os nutrientes necessários ao seu desenvolvimento, com o passar do tempo, sem a devida reposição, esses nutrientes tornam-se escassos, assim o solo fica incapaz de nutrir as plantas e por consequência, torna-se inviável para a agricultura.

Embora a utilização de NPK em todos os tipos de culturas seja essencial, seu uso indiscriminado traz serias consequências ao meio ambiente. O excesso desses nutrientes resulta em contaminação do solo, erosão e lixiviação, na qual as chuvas levam a parte superior do solo, retirando os sais minerais e o empobrecendo cada vez mais. Além disso, parte dos fertilizantes evapora, contribuindo para a destruição da camada de ozônio (Sempeho *et al.*, 2014; Nogueira *et al.*, 2010)

A água da chuva conduz os fertilizantes e agrotóxicos sendo que de 40% a 70% do N₂ e do K em forma de nutrientes são perdidos por lixiviação (Wu e Liu, 2008). Parte penetra no solo atingindo lençóis freáticos e contaminando aquíferos e parte acaba parando em rios, lagos e mares (Redação Globo Rural, 2014). Nitratos e fosfatos quando presentes na água aumentam consideravelmente a presença de plantas e algas, afetando toda a cadeia presente no bioma e causando eutrofização dos corpos d'água (Margalef, 1983; Wetzel, 2001; Esteves, 1998).

A eutrofização dos corpos d'água ocorre porque as algas e plantas em excesso na superfície do corpo d'água impossibilitam a passagem da luz solar até o fundo, não permitindo assim que as plantas que vivem ali realizem fotossíntese, e como a principal fonte de oxigênio presente na água é decorrente de fotossíntese, isso reduz drasticamente o nível de oxigênio dissolvido na água (Esteves, 1998). A baixa oxigenação da água resulta na mortandade de animais aeróbios e plantas que não conseguem realizar fotossíntese, aumentando assim o número de microrganismos decompositores, que quebram a matéria orgânica por meio do consumo de oxigênio, o que reduz ainda mais o nível de oxigênio na água. Esse ciclo se repete inúmeras vezes aumentando cada vez mais a desoxigenação (Margalef, 1983; Wetzel, 2001; Hutchinson, 1975).

A eutrofização também resulta em prejuízos financeiros e transtornos, pois as algas muitas vezes travam as turbinas de usinas hidrelétricas, forçando a redução ou a parada das atividades para remoção delas.

Para reduzir o problema do esgotamento do solo e ao mesmo tempo aumentar a produção agrícola, preservando milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna e a flora (Isherwood, 2000) e tendo em vista que a utilização dos fertilizantes é necessária, pesquisas a respeito de fertilizantes de liberação lenta estão sendo realizadas para liberação gradual de fertilizantes, de forma que as necessidades nutricionais das plantas sejam atendidas, mas reduzindo as perdas (Sempeho *et al.*, 2014; do Carmo *et al.*, 2007; Teodorescu *et al.*, 2009), oferecendo vantagens como redução da poluição ambiental e aumentando a eficiência dos fertilizantes aplicados (Liu *et al.*, 2006; Rashidzade e Olad, 2014), o que implica também em redução nos custos da safra.

Os fatores hídricos são o maior fator limitante para a produção agrícola em especial em regiões propensas à seca e com solos arenosos, desta forma, materiais que combinam retenção de água e fertilizantes de liberação lenta apresentam-se como solução para retenção de água e nutrientes em solo e assim, melhorar a atividade microbiana e reduzir a frequência de irrigação e poluição ambiental (Senna *et al.*, 2015; El-Rehim *et al.*, 2004).

Os melhores materiais para combinar características como liberação de água e nutrientes de forma controlada são os hidrogéis, pois possuem capacidade de absorção e retenção de grandes quantidades de água e absorção e liberação de diversos compostos, como por exemplo o NPK.

4.2.5 Hidrogéis para liberação de água e nutrientes em solo

O fornecimento de água ininterruptamente é uma condição chave para um bom desenvolvimento das plantas uma vez que o funcionamento ideal das células ocorre em condições hídricas próximas à saturação (Guimarães e Stone, 2008).

O déficit de água ocorre sempre que a transpiração ultrapassa a absorção. É caracterizado pelo decréscimo no teor de água na planta, redução do potencial osmótico e do potencial total de água, redução do crescimento, perda de turgescência e por fim, pelo fechamento dos estômatos e murcha permanente (Guimarães e Stone, 2008).

Para suprir a necessidade hídrica em plantações e reduzir o desperdício de água, materiais superabsorventes classificados como hidrogéis estão sendo utilizados para liberação controlada de água em solo, tais como o poliacrilato de sódio (PAS) e o poliacrilato de potássio (PAP), com o intuito de suprir a falta de água em períodos de seca (Zhong *et. al.*, 2013).

Hidrogéis são redes tridimensionais compostas por polímeros hidrofílicos com capacidade de absorver grandes quantidades de água sem desestabilização das estruturas químicas devido à reticulação química ou física das cadeias poliméricas. A hidrofiliidade destes materiais origina-se a partir de funções polares específicas como aminas, amidas, ácidos carboxílicos, grupos sulfônicos e grupos hidroxilas (Bayer, 2021).

Contudo apenas o fornecimento de água em abundância não é suficiente pois há necessidade também de fornecimento de nutrientes, dentre os principais está o NPK, composto por (NH_4^+ , P_2O_5^- e K_2O^+).

Mesmo entre os polímeros sintéticos, encontram-se materiais com alta capacidade para formação de hidrogéis sem prejudicar ao meio ambiente, como é o caso do poli (álcool vinílico) (PVA), que é um polímero sintético composto por longas cadeias carbônicas e possui grupos hidroxila como radicais, cuja quantidade varia de acordo com o grau de hidrólise. Essa cadeia composta por átomos de carbono é biodegradável tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas (Marusincová *et. al.*, 2013; Li *et. al.*, 2012).

Diversas pesquisas têm desenvolvido hidrogéis contendo poli (álcool vinílico) para aplicação tem liberação de nutrientes em solo. Liu *et al.*, 2021 desenvolveram hidrogéis de alginato-celulose e fibras de poli (álcool vinílico) para liberação de NPK, enquanto Chen *et al.*, 2023 desenvolveram hidrogéis de celulose e PVA para liberação controlada de reguladores de crescimento vegetal.

4.3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Síntese dos hidrogéis HPVA

Com o intuito de aumentar a taxa de absorção de água, assim como compostos como NPK (NH_4^+ , P_2O_5^- e K_2O^+), foi utilizado para as sínteses o poli (álcool vinílico) (PVA) com 87,7% de hidrólise. Para os testes de absorção e liberação de NPK foi utilizado o hidrogel denominado como 20:1, o qual possui 20 mols de OH livre do PVA para 1 mol de EDTAD pois nas caracterizações presentes no capítulo 1 demonstrou ser o hidrogel com o maior grau de entrecruzamento e, portanto, com maior quantidade de sítios ativos de ânion carboxilato, contendo carga negativa e grupos amina protonados, contendo carga positiva, além de apresentar maior estabilidade física, necessária para tal aplicação. A síntese e a determinação do grau de pureza do EDTAD, assim como a moagem do hidrogel, foi efetuada conforme itens 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.4, respectivamente.

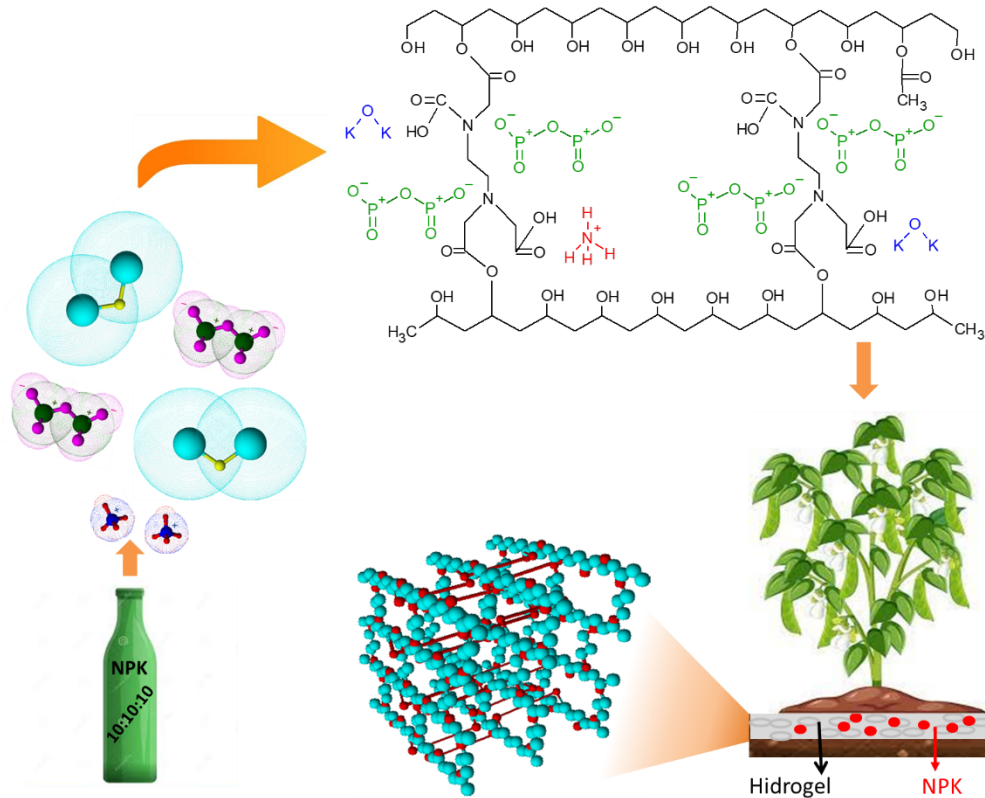
4.3.2 Testes de absorção de NPK

O HPVA foi desenvolvido com o intuito de absorver e liberar nutrientes NPK e água em solo. Para a realização do experimento de absorção foram utilizadas soluções de 1 mL/L, 100 mL/L e 1000 mL/L de fertilizante NPK líquido 10:10:10 ($\text{N} = 110 \text{ g/L}$, $\text{P}_2\text{O}_5^- = 110 \text{ g/L}$ e $\text{K}_2\text{O}^+ = 110 \text{ g/L}$) da marca Sempre Verde para avaliar tanto a absorção, quanto a interferência da concentração da solução na quantidade de NPK absorvida. Foi utilizado 0,2 g de HPVA em 50 mL de solução durante 48 h para absorção, retirando alíquotas de 1 mL nos tempos de 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 24h e 48h completando a solução a volume constante. A análise dos nutrientes N e P foi efetuada por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) obtendo a concentração de N NH_4^+ e P_2O_5^- , respectivamente, conforme itens 4.3.2.1.1 e 4.3.2.1.2, enquanto a absorção de K, na forma de K_2O^+ foi avaliada por fotometria de chama conforme item 4.3.2.2.

Devido às características físico-químicas tanto das moléculas quanto dos componentes do HPVA, infere-se que os grupos NH_4^+ e K_2O^+ se ligam aos grupos de ânion carboxilato, formados pela abertura do anel durante a reticulação do hidrogel enquanto os grupos P_2O_5^- se

ligam aos grupos de amina terciária protonados. A absorção e liberação dos nutrientes NPK pelos hidrogéis ocorrem conforme Figura 32.

Figura 32: Absorção e liberação dos nutrientes NPK pelos hidrogéis



4.3.2.1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis)

A absorção de nitrogênio (N) na forma de amônio (NH_4^+) e fósforo (P) na forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5^-) pelos hidrogéis foi avaliada por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis). As amostras foram analisadas no modo absorbância utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Genesis da marca Thermo Fisher, localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba.

Tendo em vista que tanto o amônio quanto o pentóxido de fósforo não possuem grupos cromóforos, houve a necessidade de fazer uma reação de complexação para que sua absorção pudesse ser acompanhada através do UV-Vis.

4.3.2.1.1 Complexação do NH_4^+

A avaliação da quantidade de NH_4^+ absorvido foi efetuada através do complexo azul-salicílico conforme EMBRAPA, 2009.

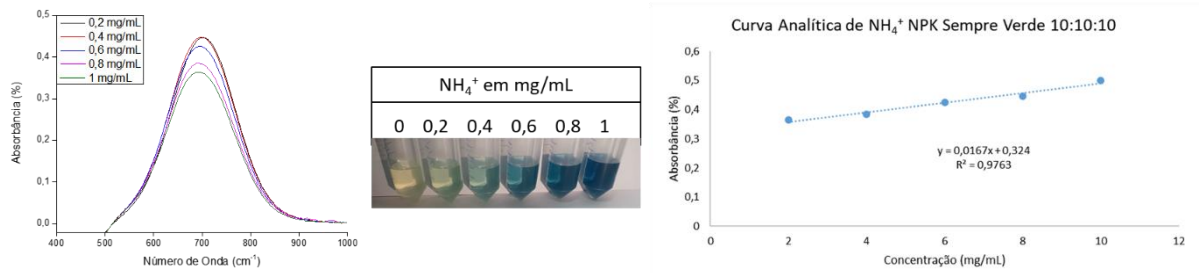
Soluções:

- a) Solução de ácido salicílico 5%: adicionar 50g de ácido salicílico, 50g de citrato de sódio e 21g de NaOH em balão volumétrico de 1000 mL completando-se o volume com H_2O ;
- b) Solução de nitroprussiato de sódio 0,1%: 0,2g de nitroprussiato de sódio em 200 mL de H_2O ;
- c) Solução de hipoclorito de sódio 0,15%: adicionar 3 mL de NaOCl 5% em balão volumétrico de 100 mL completando-se com H_2O .

Solução padrão:

- d) Solução padrão de 1000 mg/L de N-NH_4^+ : foi dissolvido 4,7138g de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em 1000 mL de H_2O ;
- e) Soluções da curva analítica padrão: foram preparadas soluções de 1, 2, 4, 6 e 8 mg/L a partir da solução padrão;
- f) Solução da curva analítica de NPK Sempre Verde 10:10:10: foram preparadas soluções contendo 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1 mg/mL o que equivale a 2, 4, 6, 8 e 10 mL/L.

Para a avaliação da absorção do NH_4^+ foi utilizado o seguinte procedimento: 1 mL da solução que se deseja analisar, 6 mL de H_2O , 1 mL da solução (a), 1 mL da solução (b) e 1 mL da solução (c). A solução foi homogeneizada e a leitura foi efetuada após 60 min. no UV-Vis. A curva analítica encontra-se na Figura 33. A curva analítica padrão foi feita de acordo com a literatura como comparação com a curva analítica do NPK comercial, mas apenas a curva do NPK comercial foi utilizada nos cálculos de absorção e liberação de NPK.

Figura 33: Curva analítica da complexação do NH_4^+ 

4.3.2.1.2 Complexação do P_2O_5^-

A avaliação da quantidade de P_2O_5^- absorvido foi efetuada através do complexo azul-salicílico conforme EMBRAPA, 2009.

Soluções:

- Solução de molibdato de amônio 2%: foi dissolvido 20g de molibdato de amônio em 200 mL de H_2O . Em um balão de 1000 mL foi dissolvido 2g de subcarbonato de bismuto em 500 mL de água e adicionado 150 mL de ácido sulfúrico 98%. Após resfriamento da última, que é exotérmica, as soluções foram misturadas e o volume foi completado a 1000 mL com H_2O .
- Solução diluída de molibdato de amônio: foi utilizado 300 mL da solução (a) e completado a 1000 mL com H_2O .

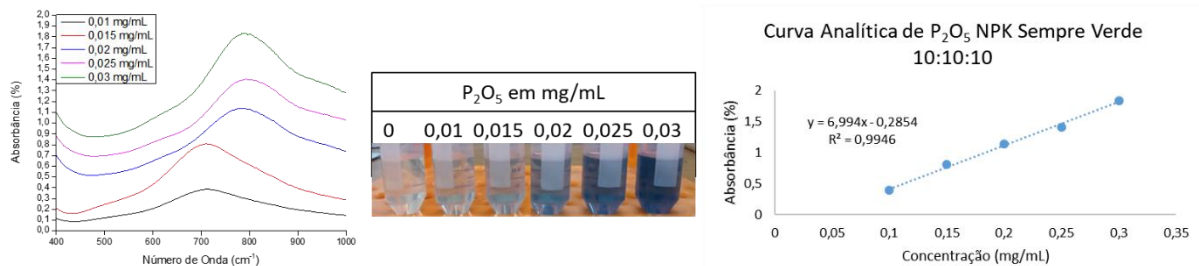
Solução padrão:

- Solução padrão de 1000 mg/L de P_2O_5^- : foi dissolvido 4,3928g de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) em 3 mL de ácido sulfúrico 98%, após a dissolução, a solução foi completada a 1000 mL com H_2O ;
- Soluções da curva analítica padrão: foram preparadas soluções de 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L a partir da solução padrão;

- e) Solução da curva analítica de NPK Sempre Verde 10:10:10: foram preparadas soluções contendo 0,01, 0,015, 0,02, 0,025 e 0,03 mg/mL o que equivale a 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 e 0,3 mL/L.

Para a avaliação da absorção do $P_2O_5^-$ foi utilizado o seguinte procedimento: 5 mL da solução que se deseja analisar, 10 mL da solução (b) e 0,1g de ácido ascórbico P.A cristal. A solução foi homogeneizada e a leitura foi efetuada após 30 min no UV-Vis. A curva analítica encontra-se na Figura 34. A curva analítica padrão foi feita de acordo com a literatura como comparação com a curva analítica do NPK comercial, mas apenas a curva do NPK comercial foi utilizada nos cálculos de absorção e liberação de NPK.

Figura 34: Curva analítica do $P_2O_5^-$



4.3.2.2 Fotometria de Chama

A absorção de potássio (K) na forma de óxido de potássio (K_2O^+) pelos hidrogéis foi avaliada por fotometria de chama utilizando-se um fotômetro Analyser localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba. O fotômetro foi calibrado com padrão para potássio (K) e sódio (Na) 20 ppm até estabilização das leituras utilizando chama estequiométrica. As soluções retiradas em cada tempo foram diluídas em 1:10 para proceder com as leituras.

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

A análise por FTIR foi efetuada com o intuito de verificar se haveria diferenças entre as bandas devido à possível ligação química entre o hidrogel e o NPK ou se seriam absorvidos

devido às interações iônicas, além de detectar sua absorção. Para a análise de FTIR-ATR foi utilizado equipamento Agilent modelo Cary 630 localizado no laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba no modo ATR com 64 scans.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva (EDS)

As análises de MEV foram efetuadas para avaliar a presença do NPK após secagem por 48 h em estufa a 60 °C. Foi utilizado para a microscopia um aparelho Hitachi modelo TM3000 com sonda EDS acoplada, localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar Sorocaba.

4.3.5 Testes de liberação de NPK em água

Decorrido o tempo de absorção de 48 h, as alíquotas retiradas foram avaliadas e o HPVA foi filtrado e seco em estufa a 60 °C por 48 h. Foram realizadas as análises de FTIR e MEV/EDS e após, as amostras foram utilizadas para os testes de liberação de NPK. As amostras foram colocadas em 50 mL de água destilada para liberação dos nutrientes absorvidos. Para a avaliação foram retiradas alíquotas de 1 mL nos tempos 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 24h e 48h completando a solução a volume constante e utilizando os mesmos procedimentos da absorção através as técnicas de UV-Vis e fotometria de chamas, descritos no item 3.3.2.

4.3.6 Coleta e preparo das amostras de solo

O solo utilizado nos estudos de biodegradação, liberação de NPK em solo e avaliação do potencial de retenção de água em solo foi coletado no campus da Universidade Federal de São Carlos-campus Sorocaba-SP. O solo coletado foi deixado ao ar para secagem, após, foi espalhado sobre uma folha de papel procedendo com o destorroamento. O solo foi seco em estufa a 40°C por 48h e após a secagem, o mesmo foi destorroadado novamente, utilizando almofariz e pistilo e peneirado usando peneira com malha de 2 mm. A porção de amostra que ficou retida na peneira foi descartada. O solo peneirado foi chamado de “Terra fina seca ao ar”

(TFSA) (EMBRAPA, 2009; NBR 14283-1999). Para a liberação de NPK em solo e avaliação do potencial de retenção de água em solo, este foi misturado areia na proporção 1:1.

4.3.6.1 Densidade aparente, umidade residual e capacidade de campo.

Em um anel volumétrico de 50 mL previamente aferido (V_2), foi colado um papel filtro ao fundo com adesivo epóxi fluido de polimerização rápida. Após a polimerização do adesivo, o anel foi imerso em água destilada até a saturação do papel filtro. O conjunto foi retirado e o excesso de água foi drenado, assim, o conjunto foi pesado novamente, obtendo o valor de m_3 . O anel volumétrico foi seco a 105 °C por 2h (até peso constante) e pesado novamente, sendo m_4 . Após a secagem completa, o anel volumétrico foi preenchido com o solo previamente preparado, compactando-o com dez batidas a uma distância de cerca de 3 cm. O solo foi completado, aparado com uma espátula e o procedimento repetido até o anel estar completo com o solo. O anel contendo o solo foi pesado para obtenção do valor m_5 . O conjunto foi seco a 105 °C por 24h e pesado novamente, sendo o valor de m_6 . O conjunto foi imerso até a metade do anel em água destilada até umidade aparente do solo (saturação), foi mantido em dessecador até drenagem completa do excesso de água e pesado novamente (m_7). A densidade aparente foi calculada conforme Equação 17, a umidade residual conforme Equação 18 e a capacidade de campo conforme Equação 19 (EMBRAPA, 2009; NBR 14283-1999).

$$A = \frac{m_6 - m_4}{V_2} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

A: densidade aparente (g/cm^3);

m: massa (g);

V_2 : massa do anel sem filtro.

$$U_r = \frac{m_5 - m_6}{m_6 - m_4} \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

U_r : umidade residual em g de água por 100 g de solo seco;

m: massa em g.

$$C_c = \frac{(m_7 - m_6) - (m_3 - m_4)}{m_6 - m_4} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

Cc: capacidade de campo em g de água por 100 g de solo seco;

m: massa em g.

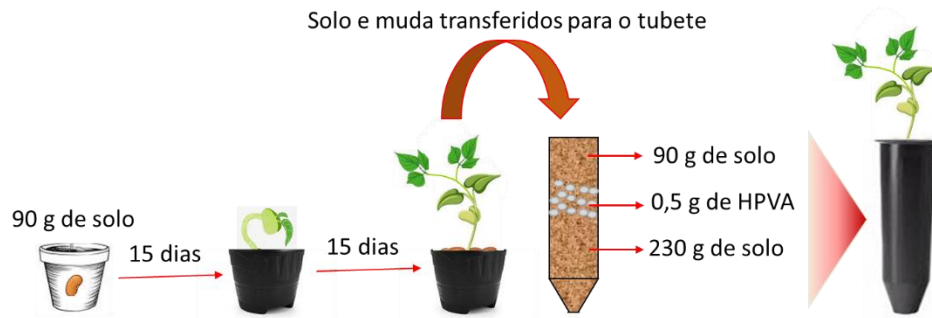
4.3.6.2 Determinação do pH do solo

Para a avaliação do pH foi utilizado um pHmetro previamente calibrado. Pesou-se 10g de TFSA em béquer de 100 mL e adicionou-se 25 mL de água destilada, a mistura foi agitada com bastão de vidro e deixada em repouso por uma hora, após, a mistura foi agitada novamente com bastão de vidro, mergulhando o eletrodo na suspensão homogeneizada e efetuando a leitura do pH (EMBRAPA, 2009; NBR 14283-1999).

4.3.7 Teste de liberação água e NPK em solo contendo mudas de feijoeiros

Tendo em vista que se desejava um solo pobre em nutrientes e com baixa taxa de retenção de água, o solo coletado anteriormente foi misturado com areia na proporção 50:50 para plantio dos feijões.

Em vasos nº 9 foram plantados feijões cariocas, um em cada vaso, contendo 90g de solo. Cada vaso foi irrigado com 30 mL de água mineral, que foi a máxima quantidade de água absorvida pelo solo sem ocorrência de percolação. As mudas foram irrigadas diariamente com 10 mL de água até o replante. Os feijões permaneceram nos vasos nº 9 até a produção de folhas verdadeiras (3ª folha), quando foram replantados em tubetes de 290 cm³ contendo mais solo e o HPVA em alguns grupos conforme Figura 35. Todos os tubetes foram irrigados logo após o replante com 30 mL de água mineral.

Figura 35: Esquema do teste de liberação controlada em solo com mudas de feijoeiro

O teste de liberação de NPK em solo contendo mudas foi dividido em dois grupos conforme Tabela 16: Grupos do teste de liberação controlada em solo com mudas de feijoeiro

Tabela 16: Grupos do teste de liberação controlada em solo com mudas de feijoeiro

Grupo	
Água	
A	Solo
B	Solo + irrigação de 10 mL de água a cada 48 h
C	Solo + HPVA intumescido em água por 48 h
NPK	
D	Solo
E	Solo + HPVA intumescido por 48 h com sol NPK 10:10:10 na concentração 1 mL/L
F	Solo + HPVA intumescido por 48 h com sol NPK 10:10:10 na concentração 100 mL/L
G	Solo + HPVA intumescido por 48 h com sol NPK 10:10:10 na concentração 1000 mL/L

Para todas as mudas foram feitas medidas de altura, diâmetro do coleto (altura do solo) e densidade foliar por grupo, sendo que todos foram compostos por quintuplicatas.

4.3.8 Análise de fitotoxicidade

Com o intuito de avaliar se o HPVA, assim como o HPVA com NPK absorvido possuem atividade fitotóxica, foram efetuados testes conforme Campagna-Fernandes *et al.*, 2016; Priac *et al.*, 2017 e Sobrero e Ronco, 2004, com adaptações.

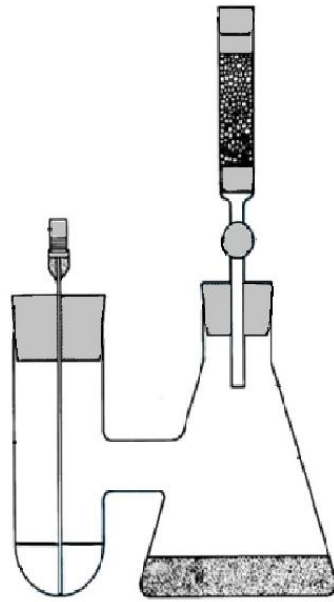
Foram feitos 7 grupos, sendo: HPVA, HPVA + NPK 10:10:10 1 mL/L, HPVA + NPK 10:10:10 100 mL/L, HPVA + NPK 10:10:10 1000 mL/L, controle negativo com água ultrapura, controle negativo com água mineral e controle positivo com solução de sulfato de zinco 0,05 mol ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Para os grupos contendo HPVA foi utilizado 0,3 g de HPVA intumescido durante 48h em 50 mL de solução NPK 10:10:10 nas concentrações 1, 100 e 1000 mL/L ou em água. O HPVA foi seco em estufa a 60°C por 48h. Após a secagem foi colocado em 50 mL de água destilada para liberação do NPK durante 48h. As soluções obtidas a partir da liberação do NPK foram utilizadas no teste. No caso do HPVA sem fertilizante, este foi colocado no lugar do papel filtro, com as sementes em contato.

Em cada placa de petri foram adicionados papel filtro, 20 sementes de alface Hanson (repolhuda) da marca Isla e 4 mL da solução desejada. As placas foram embrulhadas em plástico filme por 5 dias e as estruturas foram medidas com paquímetro digital, sendo o hipocólito e as radículas. Foi verificado também o índice de sementes viáveis. Todos os testes foram feitos em triplicata, ou seja, com 60 sementes.

4.3.9 Análise de biodegradação

As análises de biodegradação foram efetuadas de acordo com a norma NBR 14283-1999, com o intuito de avaliar a biodegradabilidade dos hidrogéis HPVA 10:1, 20:1 e 100:1. Para tal análise foram utilizados respirômetros de Bartha, que são vidrarias específicas para testes de biodegradação, cuja imagem está na Figura 36.

Figura 36: Respirômetro de Bartha

4.3.9.1 Caracterização do solo

O solo utilizado na análise de biodegradação foi retirado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – campus Sorocaba a uma profundidade de 15 cm, peneirado em malha de 2 mm e seco ao ar durante 7 dias. Foi caracterizado quanto à densidade aparente, umidade e capacidade de campo e pH, conforme itens 4.3.6.1 e 4.3.6.2.

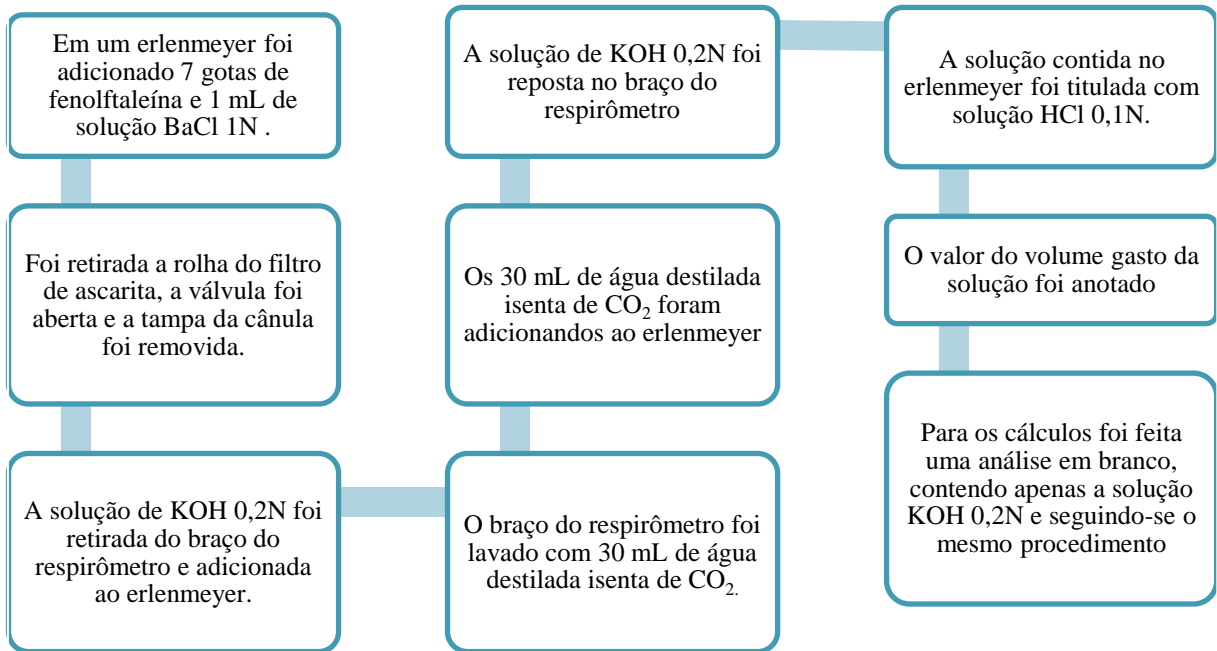
4.3.9.2 Procedimento para incubação das amostras e do solo

Todas as análises foram feitas em triplicata, sendo incubadas amostras do HPVA 10:1, HPVA 20:1, HPVA 100:1 e o controle, que contém apenas o solo. Em cada respirômetro foi adicionado 50 g de solo e 0,5 g de hidrogel moído, misturando-os até homogeneização. Foi adicionado em cada respirômetro 70% do valor obtido na capacidade de campo em massa de água para ajuste da umidade do solo. Ao braço dos respirômetros foi adicionado 10 mL de solução KOH 0,2N. Os respirômetros foram fechados com filtro de ascarita e mantidos em estufa a 28 °C até a emissão de CO₂ das amostras se equipararem ao controle, sinalizando que toda a massa biodegradável foi degradada.

4.3.9.3 Quantificação do CO₂ produzido

A quantificação da emissão de CO₂ foi realizada a cada 7 dias, totalizando 360 dias. O procedimento para a quantificação da emissão de CO₂ seguiu os passos conforme Figura 37.

Figura 37: Quantificação do CO₂ produzido.



Fonte: Autoria própria

A determinação da emissão de CO₂ foi calculada utilizando-se os valores dos volumes gastos da solução HCl durante a titulação, através da Equação 20.

$$CO_2 \text{ emitido} = (A - B) \times 50 \times f_{HCl} \times 0,044 \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

A: volume de HCl gasto para titular o branco (mL);

B: volume de HCl gasto para titular o tratamento ou controle (mL);

f_{HCl}: fator de correção da solução HCl.

A liberação de CO₂ em mol foi calculada de acordo com a Equação 21, considerando a massa molar do CO₂ como 44 g/mol, determinada pelas massas atômicas dos elementos.

$$CO_2 \text{ emitido (mol)} = \frac{m}{MM}$$

Equação 21

Onde:

m: massa de CO₂ emitida (g);

MM: massa molar do CO₂.

4.3.10 Análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA

Com o intuito de avaliar a influência da capacidade de campo na biodegradação do hidrogel, uma vez que o percentual de intumescimento proporciona microcosmos diferentes para os microrganismos, foi efetuado um teste de biodegradação utilizando diferentes porcentagens da capacidade de campo calculada para o solo, sendo de 50% e 70%. Os procedimentos foram os mesmos do item 4.3.9.

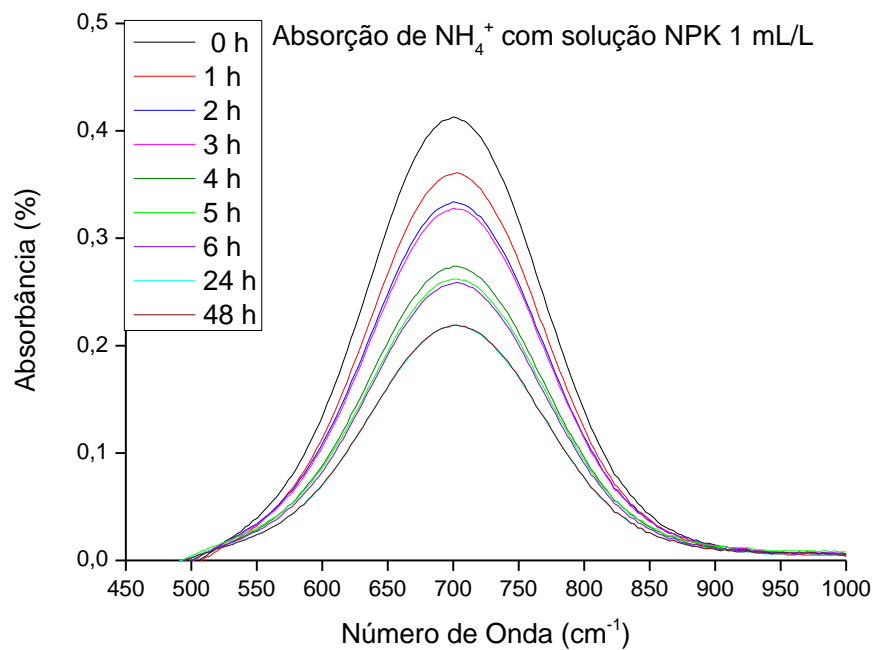
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Testes de absorção de NPK

4.4.1.1 Absorção de NH_4^+

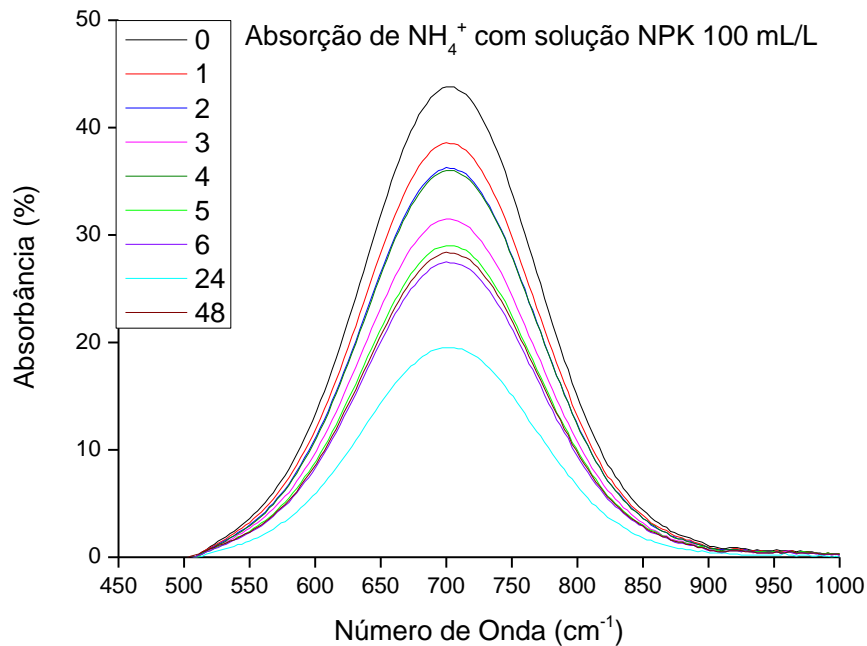
Para verificar o comportamento do HPVA em solução de NPK em diferentes concentrações, o hidrogel foi testado em soluções de NPK 10:10:10 nas concentrações 1, 100 e 1000 mL/L conforme Figura 38, Figura 39 e Figura 40, respectivamente.

Figura 38: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L



Uma observação da Figura 38 mostra que o hidrogel absorve quantidades maiores de NH_4^+ de acordo com o tempo de permanência em contato com a solução. Sendo assim, maiores concentrações do substrato são absorvidas sequencialmente e até um limite de saturação que ocorre no tempo de 48h conforme o máximo de absorbância observado no gráfico de UV/vis.

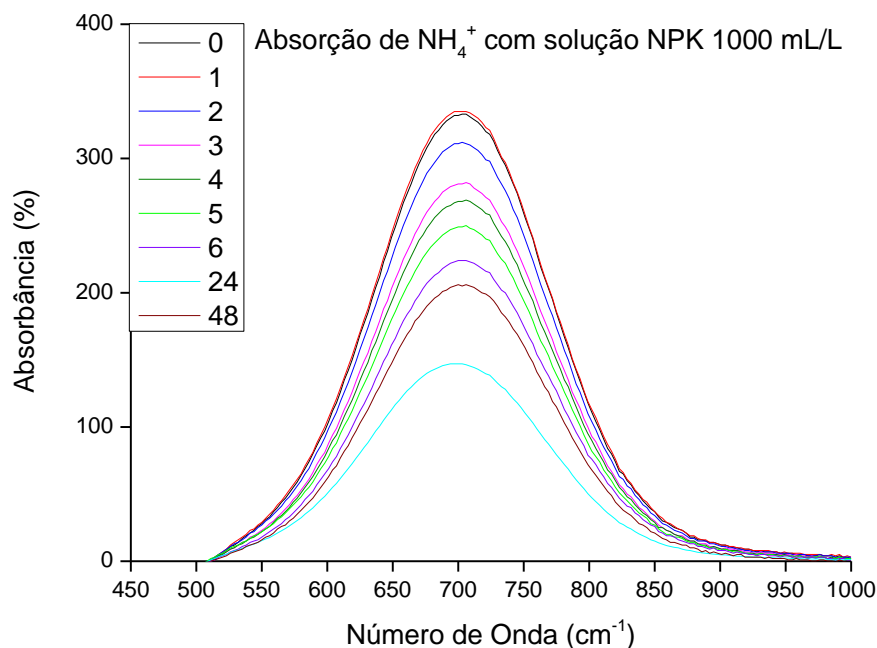
Figura 39: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L



A absorção de NPK utilizando solução de 100 mL/L, conforme Figura 39, teve os períodos de 4 h e 48 h fora da sequência, demonstrando que o HPVA possui períodos de absorção e liberação como um comportamento intrínseco ao material, não sendo dependente da concentração e demonstrando que o aumento do tempo em exposição a uma solução não necessariamente implicará em maior absorção.

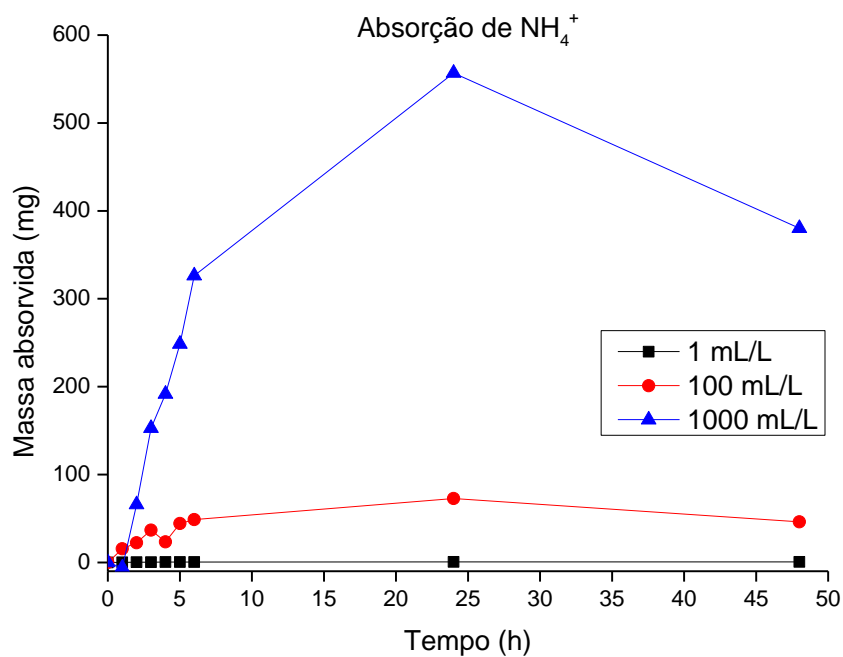
A absorção de compostos em solução pelos hidrogéis em geral, assim como o HPVA, ocorre devido à variação osmótica do meio, dependendo também dos sítios internos ativos. No caso do HPVA, no tempo zero a solução está concentrada enquanto o hidrogel está com todos os sítios ativos livres. Conforme a absorção acontece, ocorre uma variação osmótica tanto do meio quanto dentro do HPVA e simultaneamente os grupos ionizados presentes na estrutura do hidrogel interagem com os compostos absorvidos. Mas com o passar do tempo, a diferença de pressão osmótica entre o meio e o HPVA diminui, assim como a quantidade de sítios ativos livres, fazendo com que parte da solução seja liberada e assim aumentando novamente a diferença de pressão osmótica e a quantidade de sítios ativos, recomeçando o ciclo.

Figura 40: Absorção de NH_4^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L



O ensaio de absorção realizado com o fertilizante na condição sem diluição (1000 mL/L), apresentado na Figura 40, evidenciou variações na taxa de intumescimento do hidrogel. Observou-se que, na presença de NPK, a absorção de água ocorreu de forma mais acelerada na primeira hora, resultando em um aumento momentâneo da concentração da solução. Por outro lado, na condição de 100 mL/L, a absorção máxima foi alcançada em 24 h, indicando que a concentração do fertilizante exerce influência direta tanto na cinética quanto na extensão do processo de absorção.

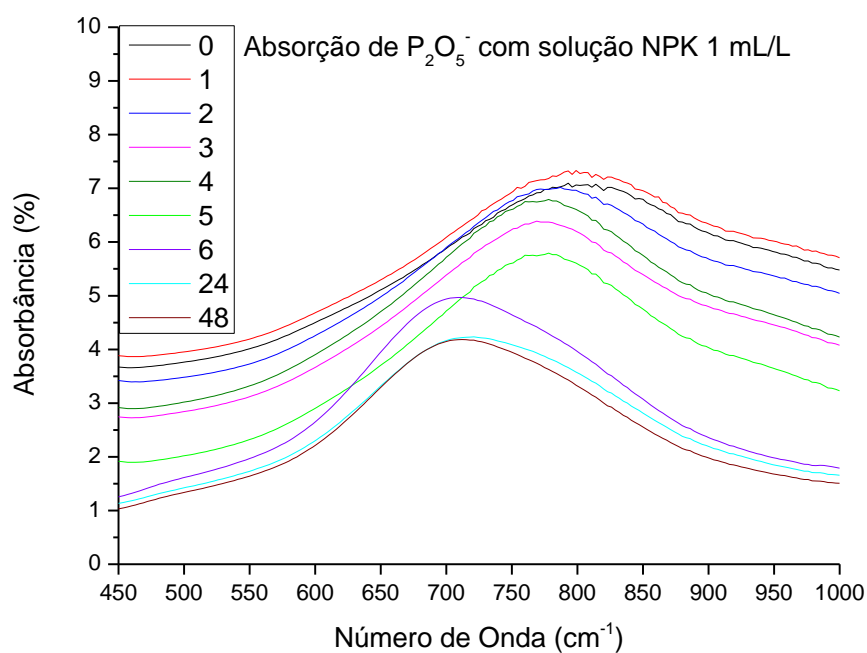
Ao comparar os três gráficos é possível verificar que o aumento da concentração da solução possibilita maior absorção de NH_4^+ sendo um fator de controle para a quantidade que se deseja absorver e posteriormente liberar, não havendo necessidade de modificações químicas, como por exemplo o aumento da quantidade de ligações cruzadas, do HPVA para controlar a taxa de absorção. Tal comportamento pode ser mais bem visualizado na Figura 41.

Figura 41: Massa de NH_4^+ absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK

4.4.1.2 Absorção de P_2O_5^-

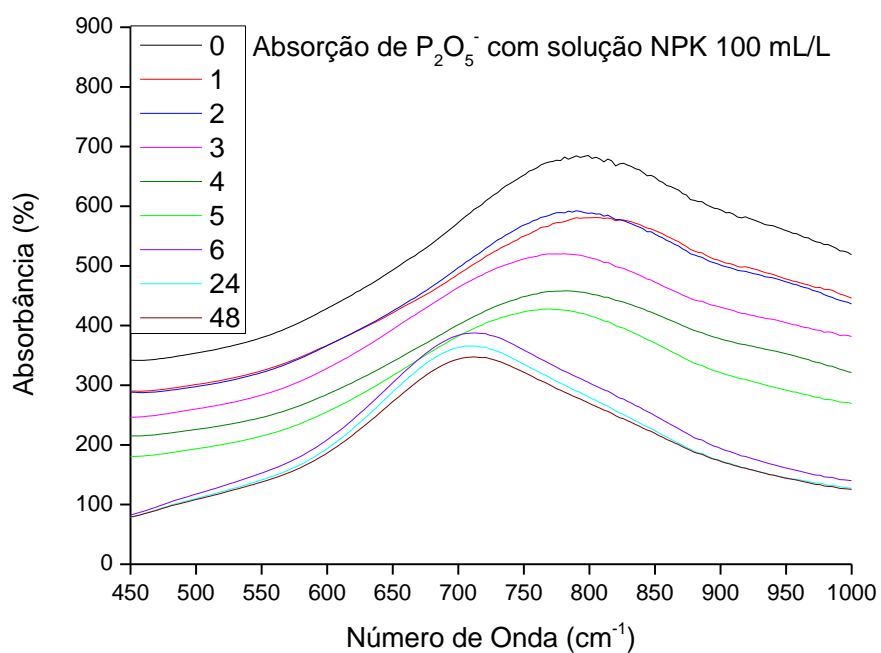
Para avaliar a capacidade de absorção de P_2O_5^- , o HPVA foi testado em soluções de NPK 10:10:10 nas concentrações 1, 100 e 1000 mL/L conforme Figura 42, Figura 43 e Figura 44, respectivamente.

Figura 42: Absorção de $P_2O_5^-$ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L

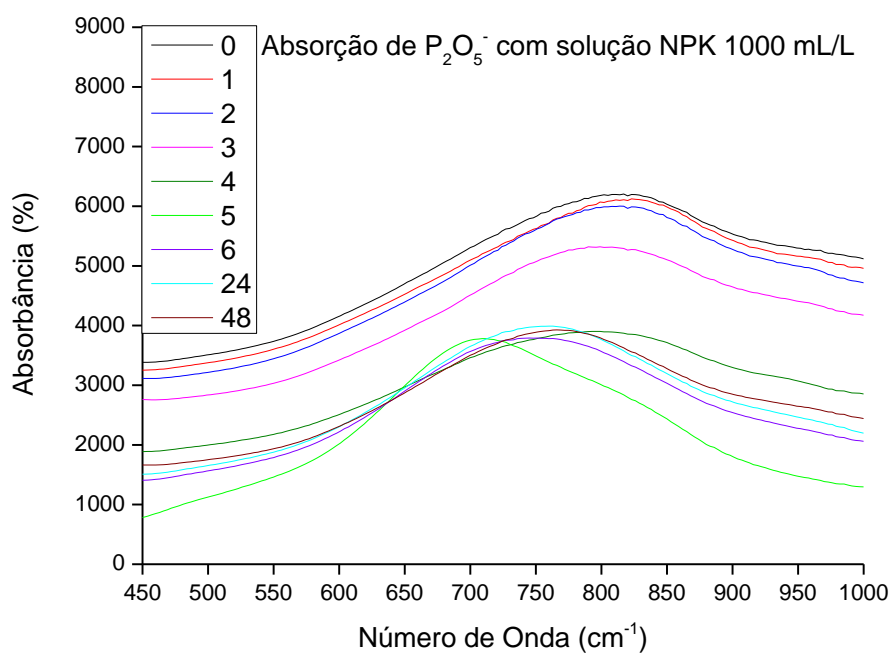


Observa-se uma concentração momentânea da solução após 1 h de absorção e com absorções próximas nos tempos 24 h e 48 h. Assim como com o NH_4^+ , houve um tempo fora de sequência, no caso, 4 h.

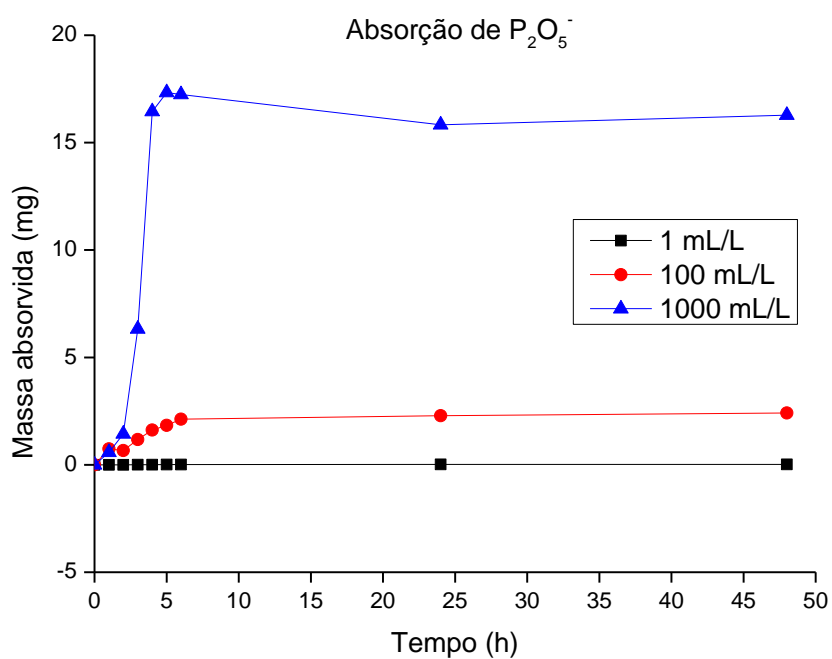
Figura 43: Absorção de $P_2O_5^-$ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L



Para a concentração de 100 mL/L a absorção foi proporcional ao tempo, tendo como melhor absorção em 48 h.

Figura 44: Absorção de $P_2O_5^-$ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L

A absorção do fertilizante sem diluição apesar de possuir maior taxa de absorção, teve variação considerável apenas até 3 h, pois entre 4 e 48 h os valores permaneceram próximos. Assim como no caso do NH_4^+ , o $P_2O_5^-$ também apresentou valores de absorção proporcionais à concentração das soluções testadas, como pode ser observado na Figura 45.

Figura 45: Massa de $P_2O_5^-$ absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK

4.4.1.3 Absorção de K_2O^+

A absorção de K_2O^+ nas concentrações de 1, 100 e 1000 mL/L pode ser observada com relação ao tempo pode ser observada na Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

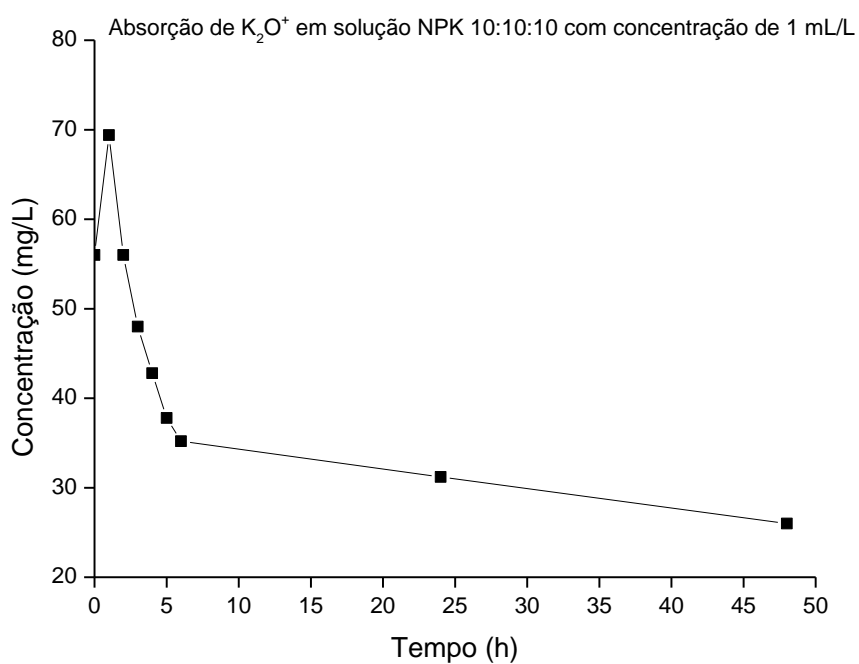
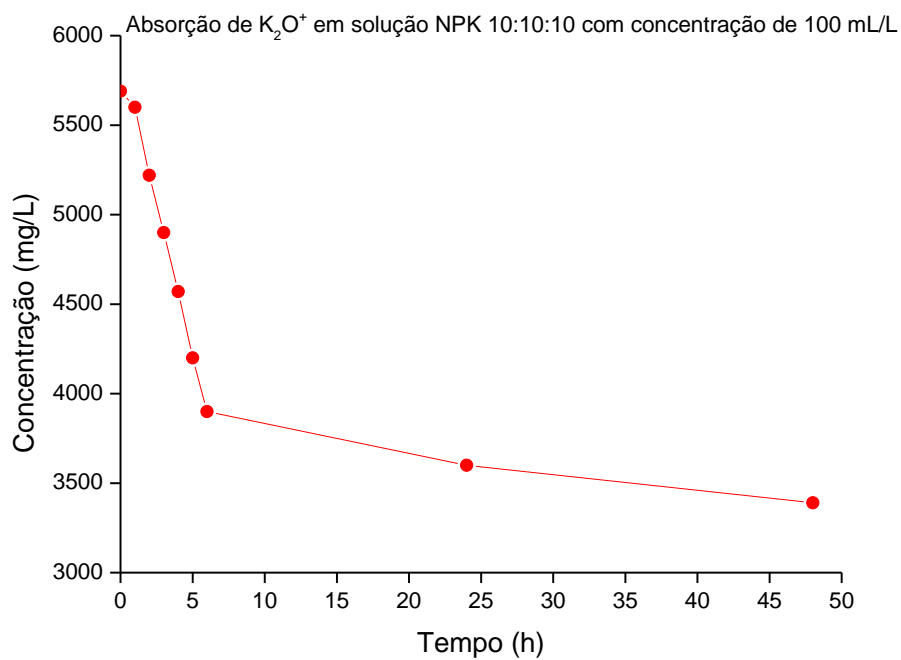
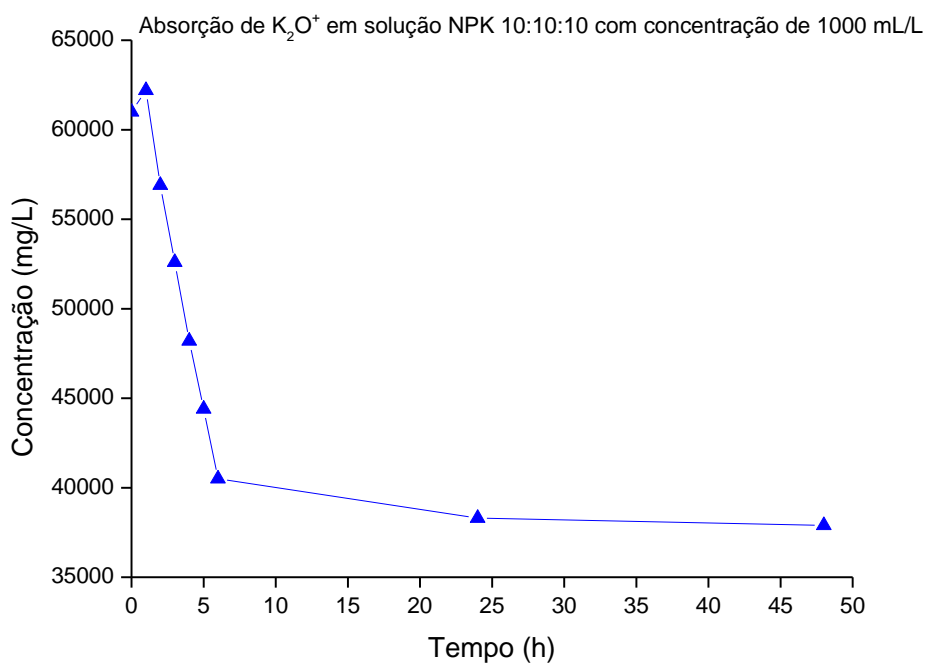
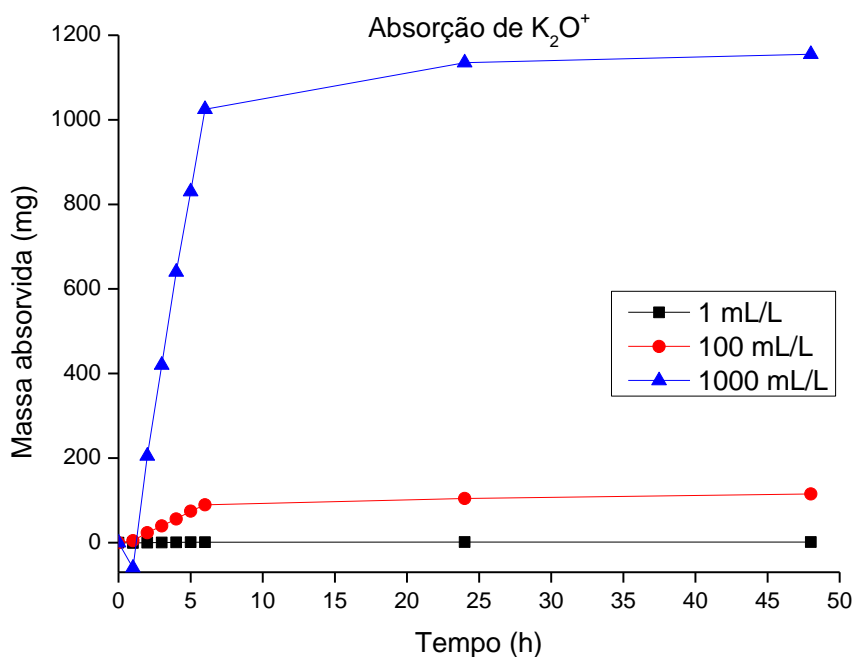
Figura 46: Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L**Figura 47:** Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L

Figura 48: Absorção de K_2O^+ em solução NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L



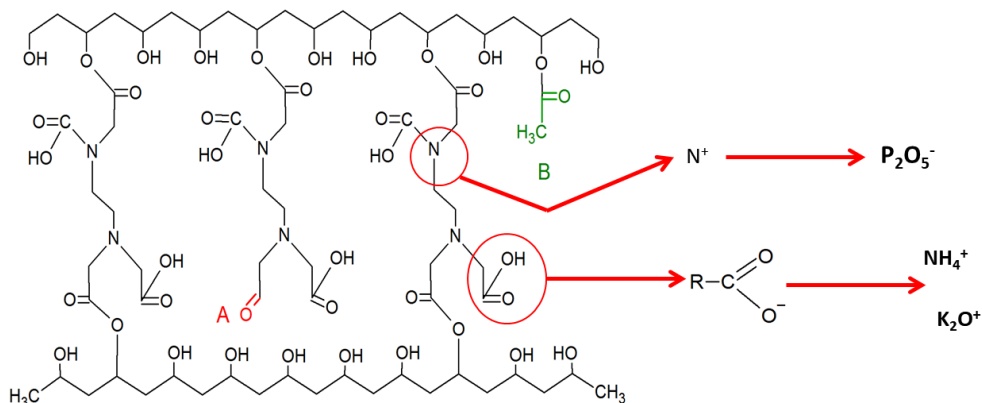
Observa-se que o comportamento de absorção segue um padrão mesmo com a alteração da concentração das soluções, mas assim como os demais nutrientes, a absorção varia de acordo com a concentração, conforme Figura 49.

Figura 49: Massa de K_2O^+ absorvida pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK

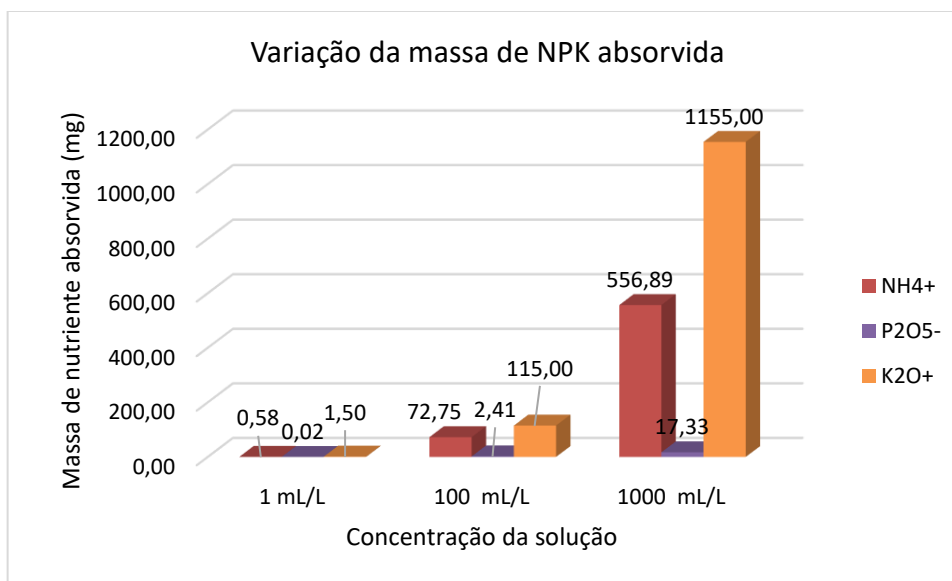


4.4.1.4 Comparação entre as absorções de NPK

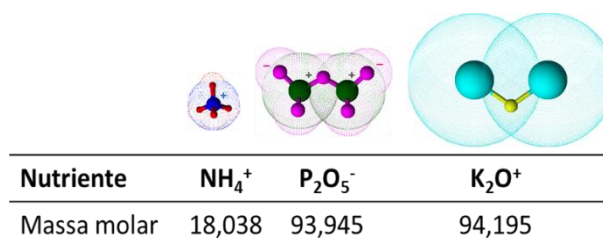
O HPVA foi formulado com o objetivo de absorver e liberar água e nutrientes NPK em solo com o intuito de reduzir os impactos ambientais, reduzir o desperdício de fertilizantes e consequentemente reduzir o custo da safra de alimentos e otimizar a produção. Devido a esse objetivo foi utilizado como matriz polimérica o PVA dada a possibilidade de absorver grandes quantidades de água devido aos grupos hidroxila presentes ao longo de toda a cadeia, biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo custo. Como agente entrecruzador foi escolhido o EDTAD devido aos seus grupos de ácido carboxílico e grupos amina que se ionizam após a ligação do mesmo com a matriz resultando em ânions carboxilato e aminas terciárias protonadas, que por sua vez, possuem capacidade de interagir com grupos químicos positivos e negativos, respectivamente, tornando o hidrogel anfótero. Tal característica é fundamental para obtenção de um material com capacidade de liberação de NPK, tendo em vista que estes nutrientes comerciais estão presentes geralmente na forma de amônia (NH_4^+), pentóxido de fósforo ($P_2O_5^-$) e óxido de potássio (K_2O^+). A interação entre os nutrientes e o hidrogel ocorre conforme Figura 50.

Figura 50: Esquema da interação do NPK com a molécula de HPVA

Foi possível observar também que nas três concentrações de NPK houve variação de massa entre os nutrientes absorvidos, sempre com o mesmo comportamento, sendo a maior absorção a de K₂O⁺, a de NH₄⁺ com em média 50% da anterior e em menor proporção o P₂O₅⁻ conforme Figura 51.

Figura 51: Variação da massa absorvida entre os nutrientes NPK nas diferentes concentrações de solução

Tendo em vista que o NPK comercial escolhido para os testes foi o 10:10:10 por possuir massas iguais de cada nutriente, sendo de 100g/L, a variação da taxa de absorção pode estar ligada à geometria de cada nutriente conforme Figura 52.

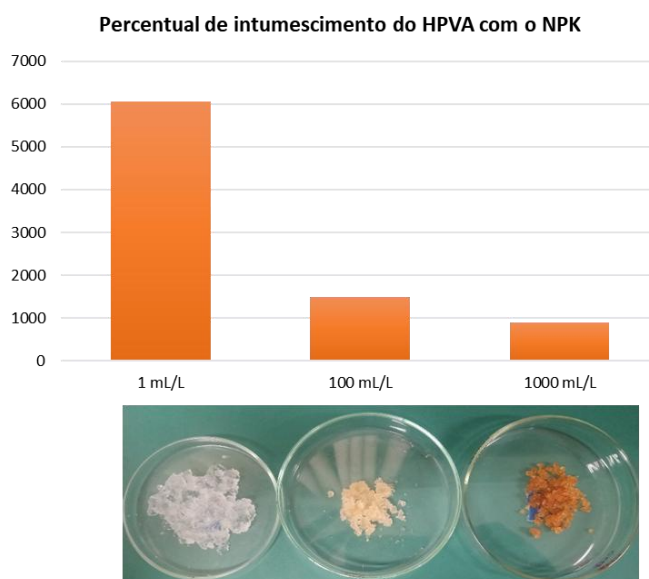
Figura 52: Moléculas dos nutrientes NPK e suas respectivas massas molares

O P_2O_5^- e o K_2O^+ possuem massas molares próximas, considerando que o K_2O^+ obteve a maior taxa de absorção, enquanto o P_2O_5^- obteve a pior taxa, pode-se inferir que a massa molar não foi um fator determinante. Embora o K_2O^+ possua a maior molécula, é a que possui também a geometria molecular mais simples, seguido pelo NH_4^+ e por último o P_2O_5^- , que possui maior possibilidade de enrosco, que justifica também o motivo de ele ter uma absorção significativa até 6 h, mantendo-se constante após esse período, enquanto o NH_4^+ e o K_2O^+ continuaram sendo absorvidos, uma vez que neste período já haviam muitas moléculas presentes dentro do hidrogel, atrapalhando sua mobilidade e o acesso às aminas protonadas que encontram-se no meio das ligações cruzadas.

No caso do NH_4^+ , o fabricante define no rótulo do fertilizante o nitrogênio apenas como N, sendo uma definição genérica, uma vez que tal átomo estaria na sua forma gasosa, a menos que esteja em alguma forma molecular como NH_3 , NH_4 , NO_3 , NO_2 entre outros, assim, tendo em vista que a técnica foi utilizada especificamente para verificar a quantidade de NH_4^+ , o nitrogênio em outras formas não foi identificado.

A concentração da solução de NPK interferiu diretamente no percentual de intumescimento do HPVA conforme Figura 53.

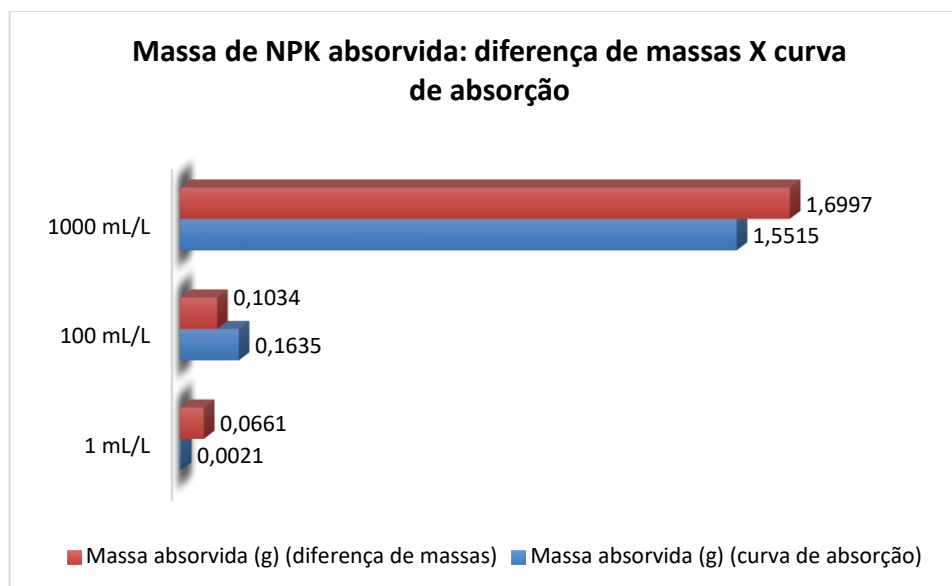
Figura 53: Variação no percentual de intumescimento com relação à concentração da solução de NPK



O hidrogel obteve 6050,45% de absorção com a solução de 1 mL/L, 1486,00% de absorção com a solução de 100 mL/L e 899,70% com o fertilizante sem diluição, demonstrando que a quantidade de sais presentes no HPVA interfere no intumescimento. A interação entre as moléculas dos nutrientes e o agente entrecruzador dificulta a expansão da rede polimérica devido a alterações significativas na pressão osmótica, reduzindo a entrada de água (Aouada, *et al.*, 2008). Isso significa que há interação química entre os nutrientes e o HPVA pois se fossem absorvidos apenas devido à diferença osmótica e ficassem livres dentro da rede, essa limitação não ocorreria. Embora a imagem dos hidrogéis nas placas de petri após as 48h de absorção não sejam quantitativas, corroboram com os valores obtidos na Figura 51, sendo visível a alteração da coloração do HPVA entre as diferentes concentrações de solução.

Com o intuito de avaliar a confiabilidade dos resultados de absorção de NPK calculados a partir das curvas obtidas pelo UV-Vis e pelos obtidos por fotometria de chama, foi feita a diferença entre a massa do hidrogel antes da absorção e a massa seca após a absorção do NPK para as três concentrações, utilizando as mesmas amostras da curva de absorção, conforme Figura 54.

Figura 54: Comparação entre os resultados obtidos por UV-vis e fotometria de chama com a diferença de massas

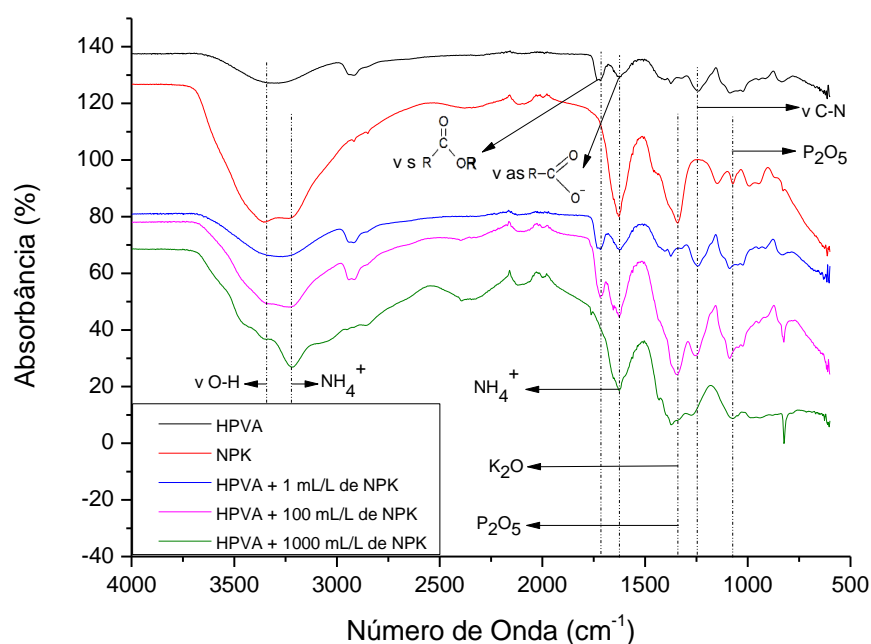


Na da Figura 54 observa-se que os valores das massas de NPK absorvidas pelo HPVA avaliados através das curvas de absorção pelas técnicas de espectrofotometria de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) e fotometria de chama estão próximas às massas obtidas por diferença de massas, demonstrando que ambas as técnicas são eficientes e conferindo maior confiabilidade aos resultados.

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

Para avaliar a absorção do NPK pelo HPVA as amostras da Figura 53, após secas em estufa, foram submetidas ao FTIR para avaliação dos grupos químicos presentes, conforme Figura 55.

Figura 55: FTIR do HPVA, NPK 10:10:10 e HPVA com NPK absorvido em diferentes concentrações



O fertilizante NPK 10:10:10 da marca Sempre Verde contém como ingredientes uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), cloreto de potássio (KCl), ácido fosfórico (H_3PO_4) e água, que se ionizam em solução, resultando em amônia (NH_4^+), pentóxido de fósforo (P_2O_5^-) e óxido de potássio (K_2O^+).

Observa-se que o fertilizante NPK 10:10:10 possui bandas características, sendo as bandas de vibração de estiramento de O-H associado em 3340 cm^{-1} , íons amônio em 3224 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} , íons pentóxido de fósforo em 1440 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} sendo que a última aparece deslocada após absorção pelo HPVA, permanecendo em 1340 cm^{-1} , sobrepondo-se à banda de amina terciária presente no HPVA. O potássio aparece na forma de óxido de potássio, perceptível em uma banda em 1340 cm^{-1} assim como o pentóxido de fósforo. Observando-se que tais bandas se acentuam com o aumento da concentração da solução absorvida pelo HPVA. Tais bandas também foram observadas por Aouada, *et al.*, 2008, que obtiveram valores próximos após absorção de íons fosfato (PO_4^{2-}) e íons amônio (NH_4^+) por hidrogéis de poliacrilamida.

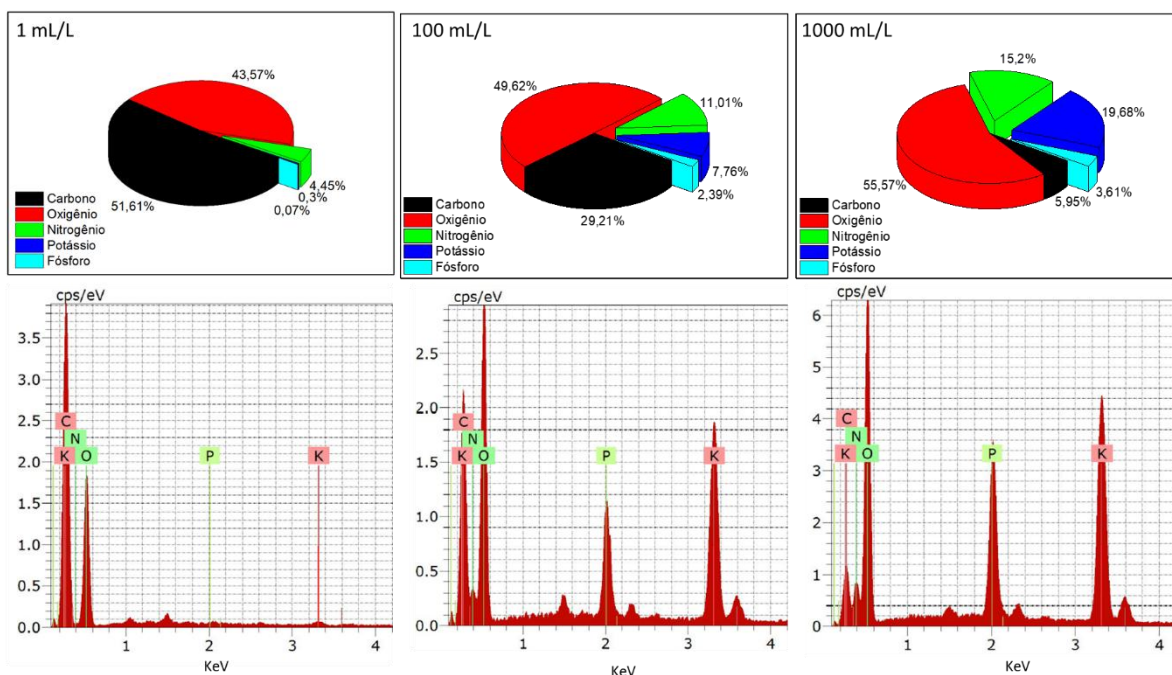
Observa-se no espectro do HPVA as bandas características presentes em 1716 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento simétrico de C=O de éster e vibração de estiramento axial assimétrico e simétrico de ânion carboxilato presentes em 1634 cm^{-1} e a banda referente ao

estiramento de C-N de amina terciária presente em 1244 cm^{-1} , as quais tem sua intensidade reduzida com o aumento da absorção de NPK, não sendo observadas com a absorção do fertilizante puro, sugerindo que ocorreram ligações que modificaram tais grupos químicos, uma vez que ao grupos de ânion carboxilato possuem afinidade com os íons amônio e óxido de potássio e os grupos amina protonada possuem afinidade com os íons pentóxido de fósforo.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva (EDS)

Como técnica complementar foi efetuado o MEV com EDS para qualificar e comparar a quantidade de elementos presentes nos HPVAs após a curva de absorção com as soluções nas diferentes concentrações. Assim como o FTIR, o EDS mostrou que quanto maior a concentração da solução de NPK, maior foi a absorção dos nutrientes conforme Figura 56.

Figura 56: MEV/EDS dos HPVAs após absorção de NPK em diferentes concentrações



Tendo em vista que o EDS é um método semi-qualitativo e que avalia a composição dos elementos da amostra considerando como total 100%, conforme um determinado elemento aumenta, a quantidade de outro é reduzida para manter a porcentagem, por este motivo o

carbono diminui na sequência das amostras com solução de 1, 100 e 1000 mL/L de NPK absorvido enquanto o oxigênio, nitrogênio, potássio e fósforo aumentam.

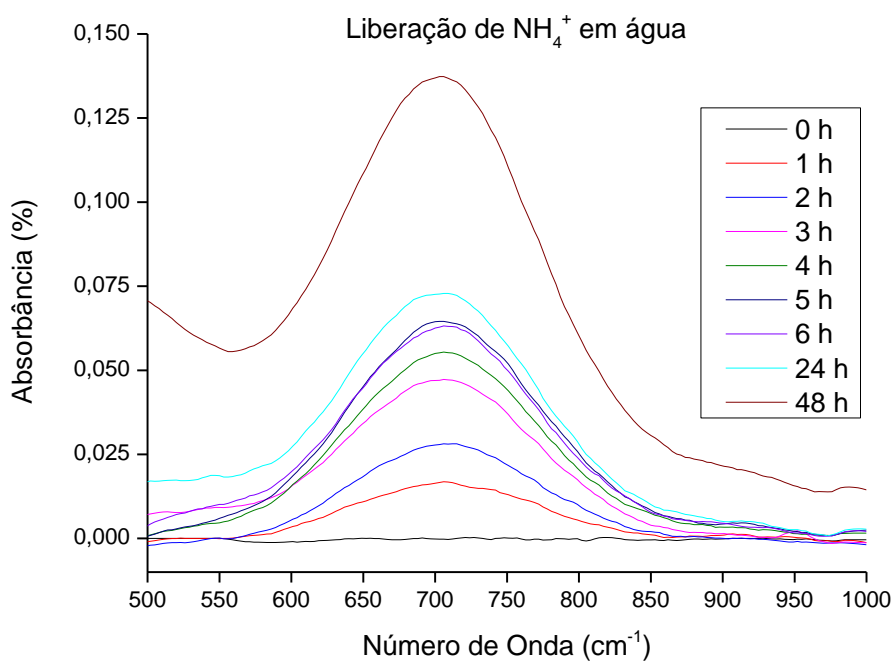
4.4.4 Testes de Liberação de NPK

Após as curvas de liberação, os HPVAs foram secos em estufa e colocados para liberação em água, também retirando alíquotas a cada tempo para determinação da variação de liberação em função da concentração da solução e do tempo para cada nutriente.

4.4.4.1 Liberação de NH_4^+

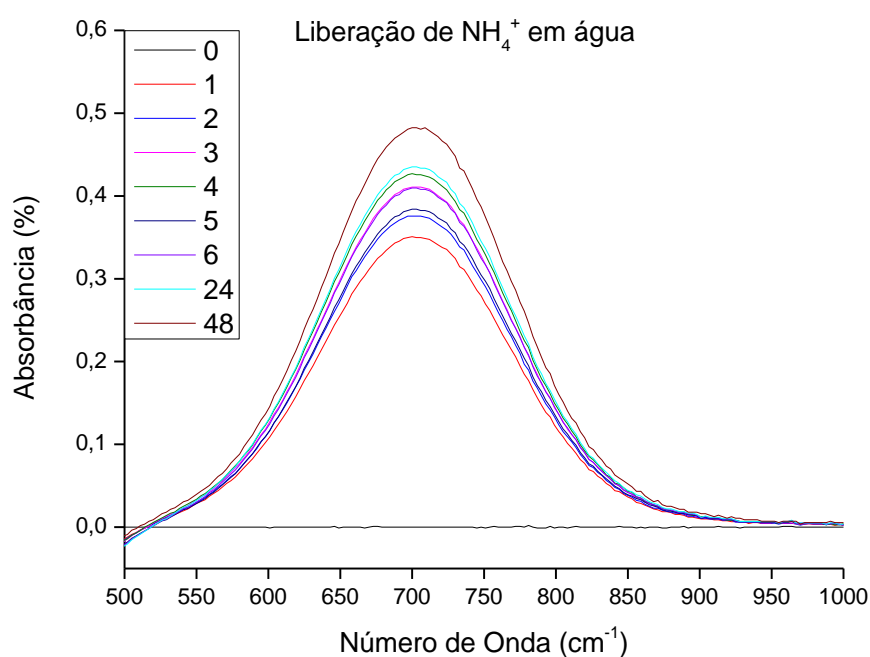
Na Figura 57 é possível observar o comportamento de liberação de NH_4^+ pelo HPVA verificando-se que ocorreu de maneira crescente com relação ao tempo, obtendo maior liberação em 48 h.

Figura 57: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 1 mL/L



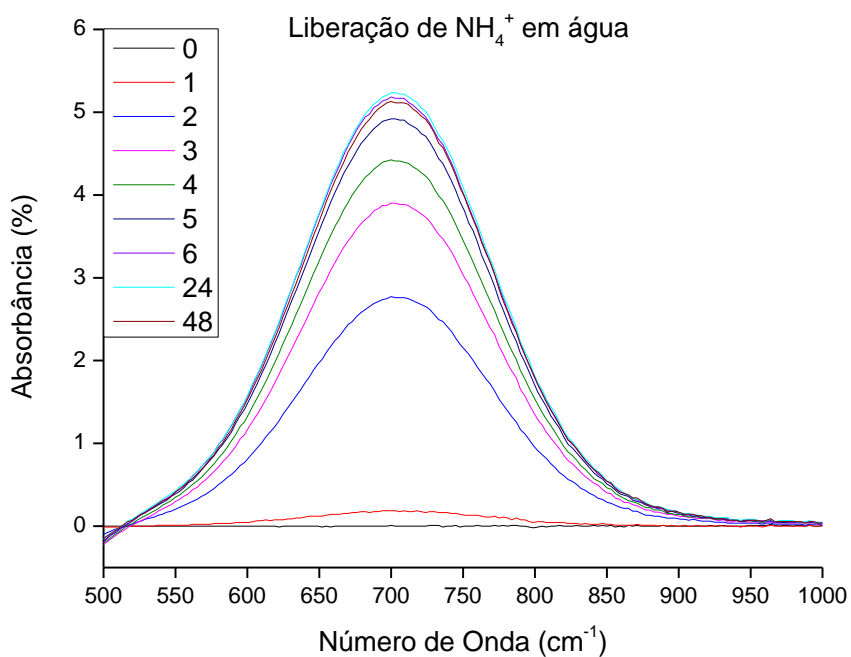
De forma similar à liberação de NPK pelo HPVA que absorveu solução com concentração de 1 mL/L, o comportamento do HPVA que absorveu solução de 100 mL/L também demonstrou liberação crescente com relação ao tempo em água, obtendo maior liberação, também em 48 h, conforme Figura 58.

Figura 58: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 100 mL/L

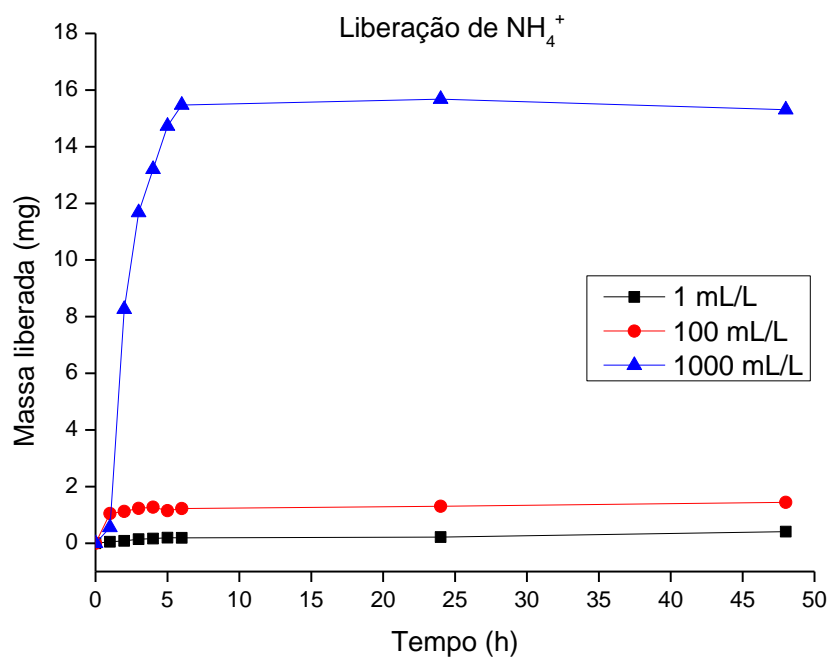


Contudo, a liberação pelo HPVA que absorveu NPK sem diluição, observa-se que a variação de liberação é significativa até 6 h, sendo que após esse período, a variação de liberação, embora ocorra, apresenta uma velocidade reduzida, demonstrada pelas curvas de absorbância cada vez mais próximas e tendo maior liberação em 24 h, conforme pode-se observar pela Figura 59.

Figura 59: Liberação de NH_4^+ em água após absorção em solução com concentração de 1000 mL/L

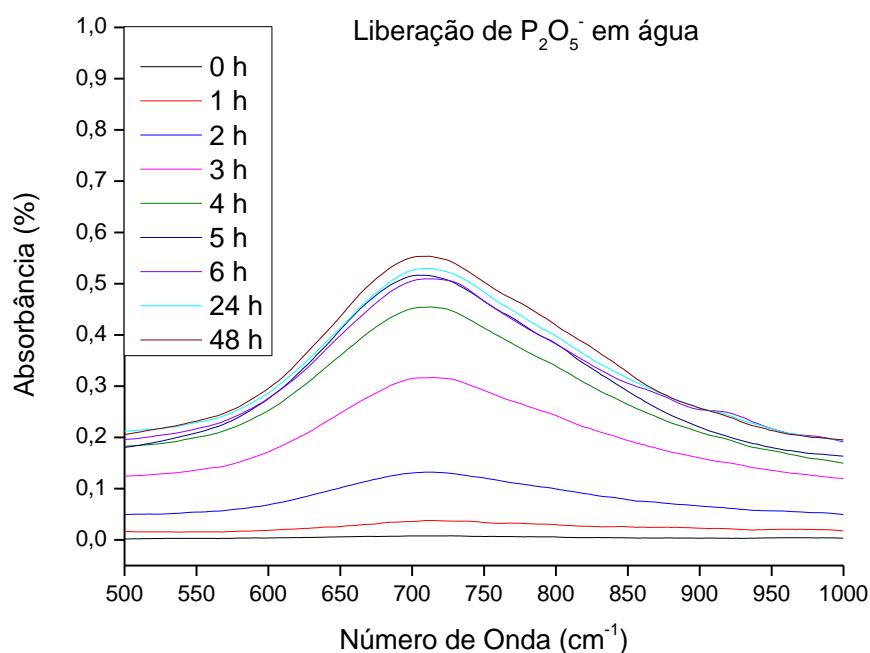


Para melhor visualização do comportamento do HPVA para liberação de NH_4^+ quando intumescido com diferentes concentrações de solução de NPK e com relação ao tempo, foi plotado o gráfico de Figura 60, na qual pode-se observar que quanto maior a concentração da solução absorvida, maior também é a liberação.

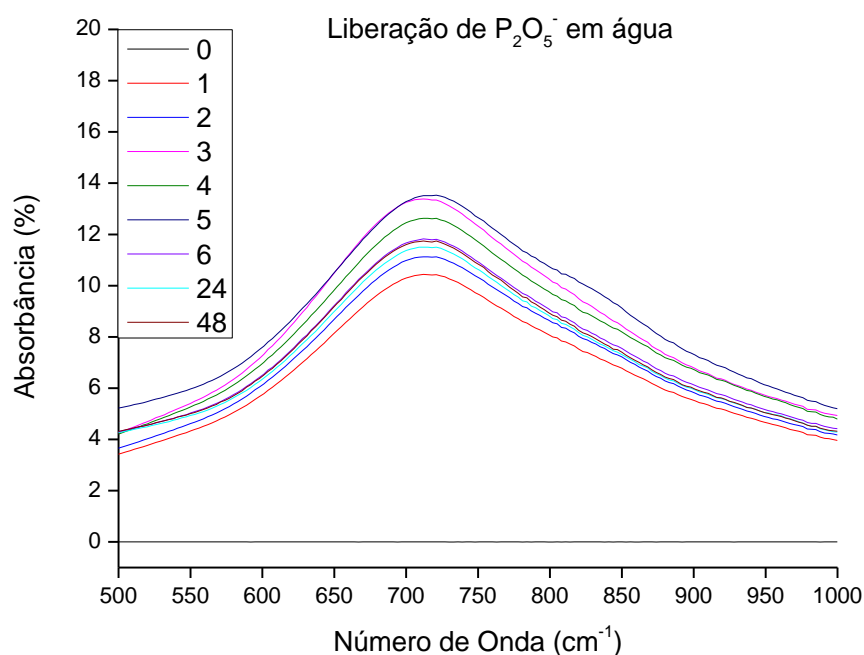
Figura 60: Massa de NH_4^+ liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK

4.4.4.2 Liberação de P_2O_5^-

Assim como a liberação de NH_4^+ , a liberação de P_2O_5^- ocorre de forma crescente com relação ao tempo, obtendo maior liberação em 48 h, conforme Figura 61.

Figura 61: Liberação de $P_2O_5^-$ em água após absorção em solução com concentração de 1 mL/L

Diferentemente do comportamento do HPVA que absorveu solução com concentração de 1 mL/L, em que a liberação em 1 h foi próxima a zero, a Figura 62 demonstra que o hidrogel que absorveu solução com concentração de 100 mL/L apresentou liberação alta desde a primeira hora, no entanto, demonstrando maior liberação em 5 h, sendo que após esse período, ocorre uma redução nas bandas de absorbância, demonstrando que ocorreu absorção de parte dos íons liberados.

Figura 62: Liberação de $P_2O_5^-$ em água após absorção em solução com concentração de 100 mL/L

Embora a Figura 63 mostre maior liberação de $P_2O_5^-$ pelo HPVA que absorveu a solução de NPK sem diluição, a liberação ocorre de maneira crescente apenas até 5 h, decrescendo após esse período, o que demonstra que após esse período de liberação, ocorre um período de reabsorção dos íons. O comportamento de liberação do $P_2O_5^-$ com relação ao tempo e concentração da solução absorvida pode ser observado pela Figura 64.

Figura 63: Liberação de $P_2O_5^-$ em água após absorção em solução com concentração de 1000 mL/L

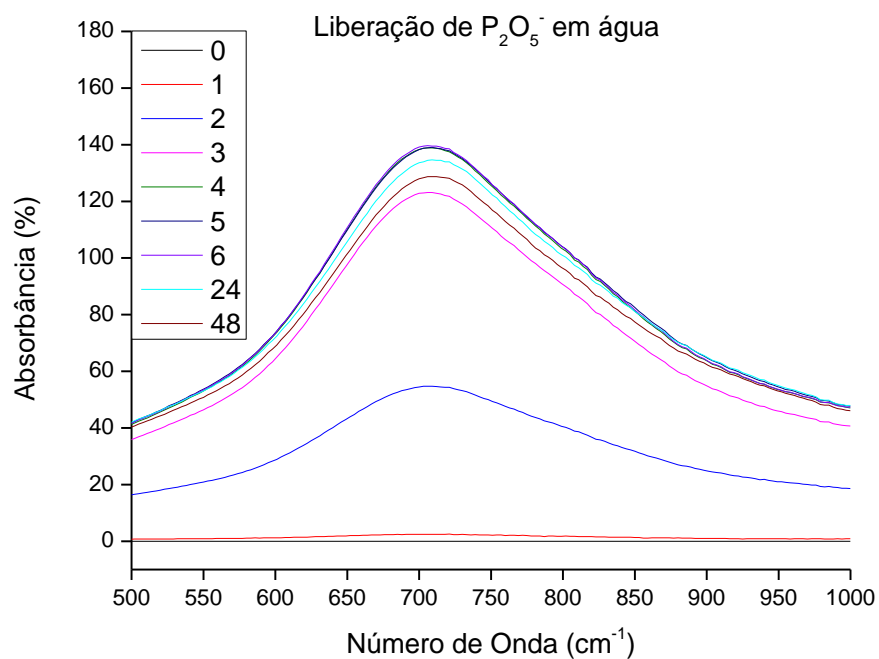
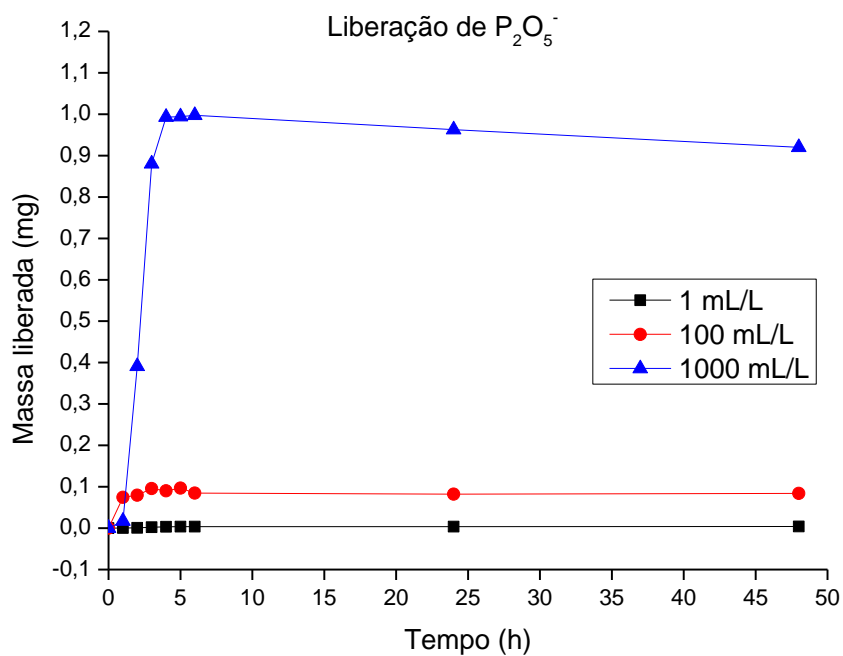


Figura 64: Massa de $P_2O_5^-$ liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK



4.4.4.3 Liberação de K_2O^+

A Figura 65, Figura 66 e Figura 67 mostram que a liberação de K_2O^+ ocorre de maneira crescente com relação ao tempo independentemente da concentração da solução absorvida, no entanto, tornando-se menos acentuada para as soluções com maior concentração a partir de 5 h. Esse comportamento pode ser justificado pela geometria molecular deste íon, conforme explicado anteriormente, o que facilitaria tanto sua absorção quanto sua liberação.

Figura 65: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 1 mL/L

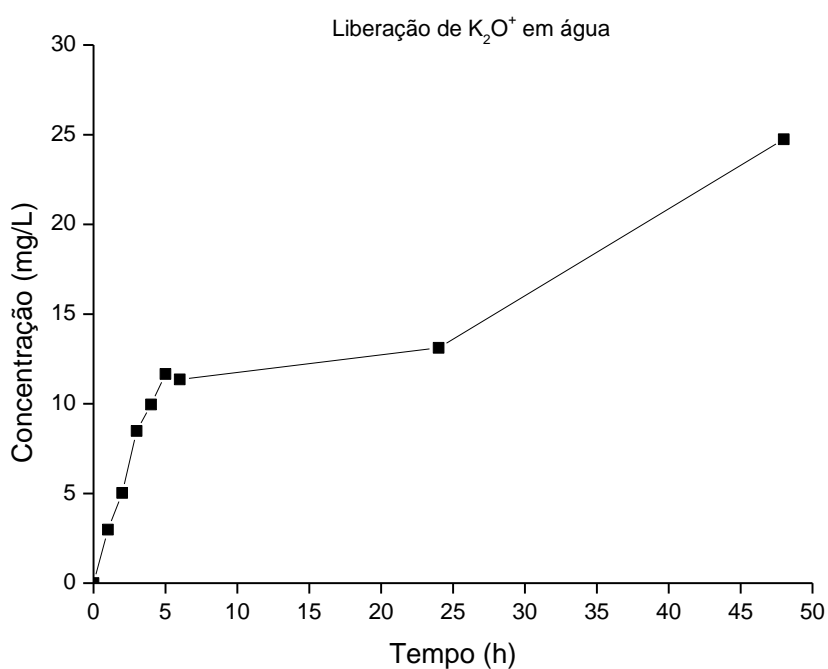


Figura 66: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 100 mL/L

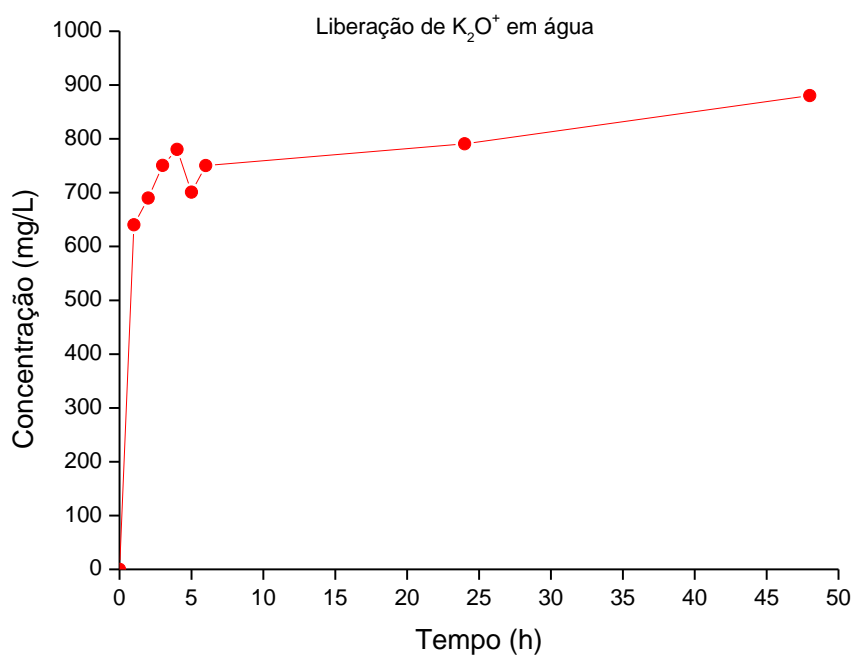
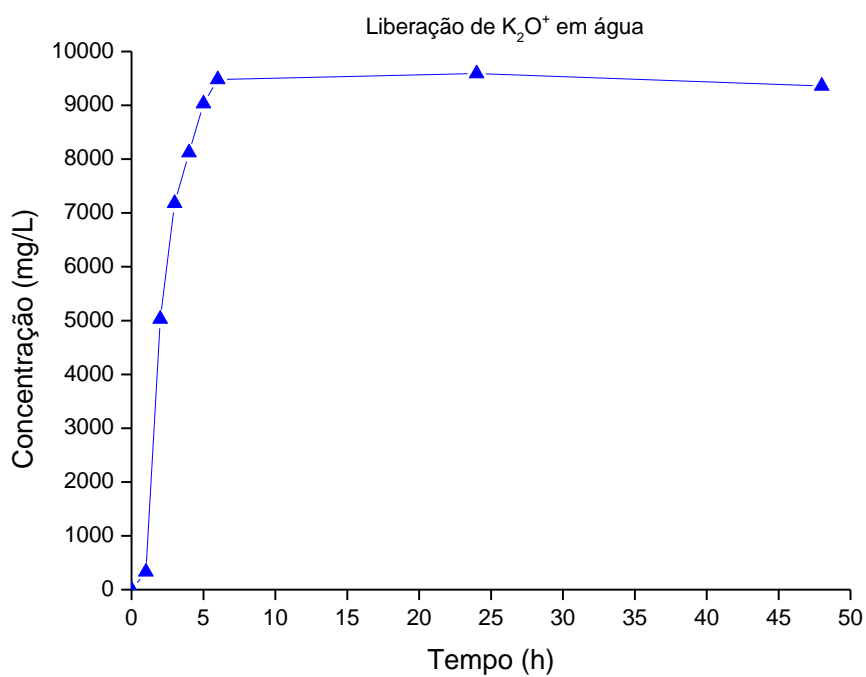
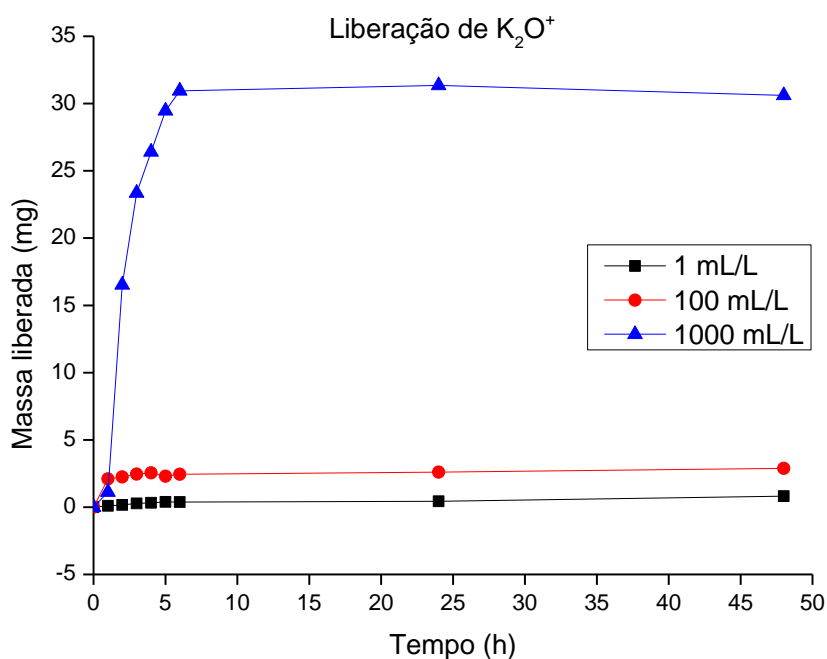


Figura 67: Liberação de K_2O^+ em água após absorção em solução de NPK 10:10:10 com concentração de 1000 mL/L



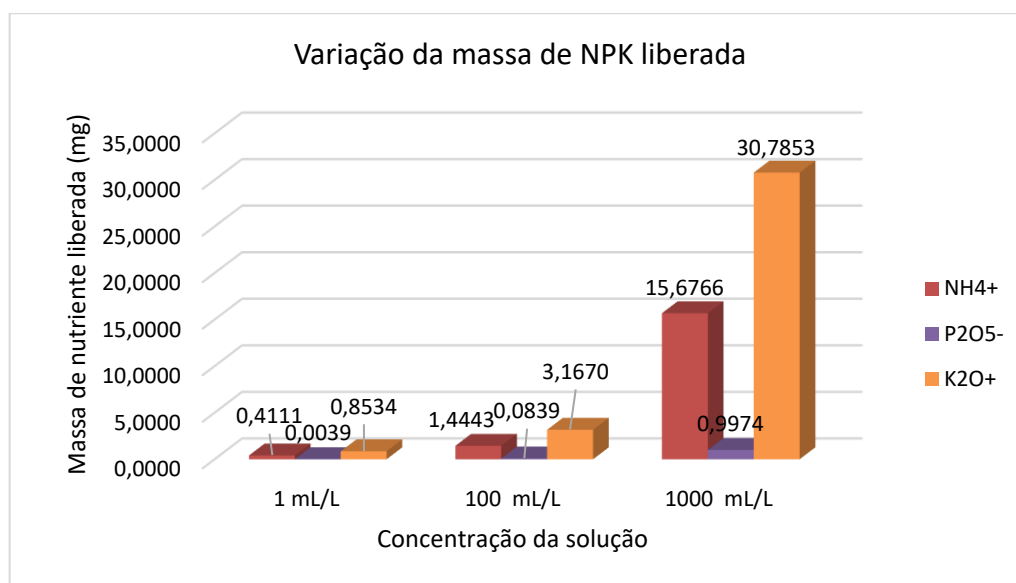
Esse comportamento pode ser mais bem visualizado pela Figura 68, demonstrando também que o aumento da concentração da solução absorvida implica em maior liberação de K_2O^+ .

Figura 68: Massa de K_2O^+ liberada pelo HPVA em diferentes tempos e concentrações de NPK



4.4.4.4 Comparação entre as liberações

A figura Figura 69 mostra a variação da massa liberada para os íons NH_4^+ , $P_2O_5^-$ e K_2O^+ para cada concentração de solução absorvida, na qual pode-se confirmar que a liberação de NPK pelo HPVA pode ser controlada pela concentração da solução absorvida, tendo maior liberação para o K_2O^+ , seguido pelo NH_4^+ por volta de 50% da liberação do K_2O^+ e com uma taxa bastante inferior, o $P_2O_5^-$. Esse comportamento é o mesmo apresentado para a absorção, inferindo-se que quanto maior a quantidade do componente absorvido, maior também é a liberação.

Figura 69: Variação da massa liberada entre os nutrientes NPK nas diferentes concentrações de solução

4.4.5 Densidade aparente, umidade residual, capacidade de campo e pH.

Foram avaliadas a densidade aparente, umidade residual, capacidade de campo e pH dos solos utilizados nos testes de biodegradação, análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA e do solo misturado com areia na proporção 1:1 utilizado nos ensaios de retenção de água em solo, percentual de lixiviação de NPK e teste de liberação controlada de NPK em solo com mudas de feijoeiro. O teste de biodegradação é chamado de biodegradação 1 enquanto a análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA é chamada de biodegradação 2 na Tabela 17 cujos valores são apresentados.

Tabela 17: Densidade aparente, umidade residual, capacidade de campo e pH dos solos

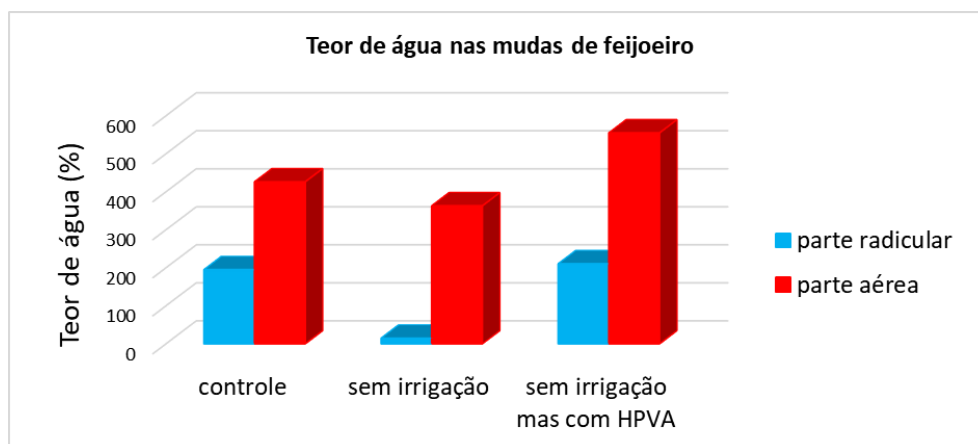
	Densidade Aparente (g/cm ³)	Umidade Residual (g)	Capacidade de Campo (g)	pH
Solo biodegradação 1	1,0077	3,1060	0,5346	5,83
Solo biodegradação 2	0,9466	4,5198	0,5559	6,74
Solo + areia 1:1	1,343	5,002	0,6348	5,67

4.4.6 Teste de liberação água e NPK em solo contendo mudas de feijoeiros

O teste com HPVA em solo foi dividido em duas partes, sendo a primeira para liberação de água para as mudas de feijoeiro e a segunda para liberação de NPK.

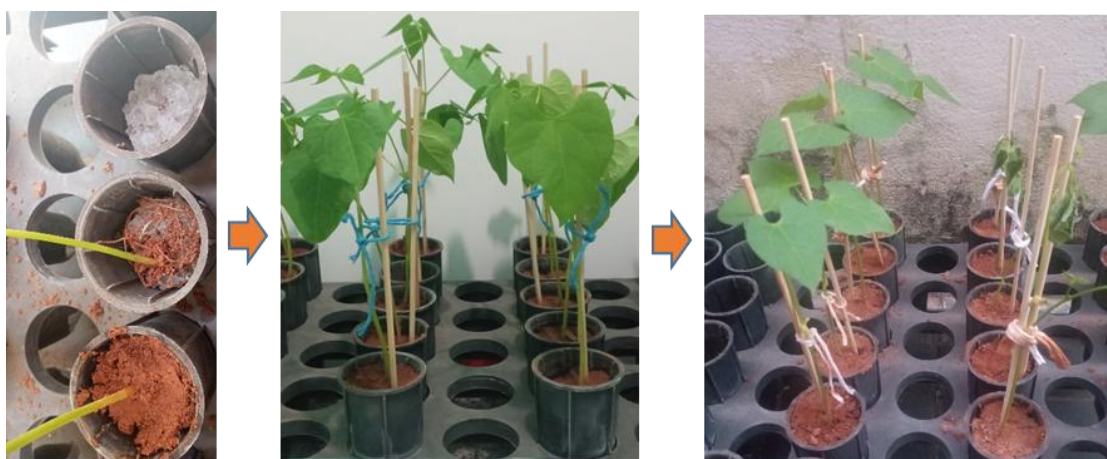
No teste de liberação de água as mudas tiveram o teor de água calculado através das diferenças de massa entre as massas secas e massas úmidas, resultando nos valores presentes na Figura 70. O grupo controle foi irrigado a cada 48 h e todas as mudas foram irrigadas com 10 mL de água após o replantio para os tubetes.

Figura 70: Teor de água presente nas mudas de feijoeiro



Após 30 h o grupo sem irrigação morreu por desidratação, enquanto o grupo controle permaneceu viável e o grupo contendo HPVA intumescido apenas apresentou desidratação após 144 h do plantio (6 dias), obtendo tempo de vida 380% maior do que o grupo sem irrigação. As mudas do grupo controle e sem irrigação após 30 h podem ser observadas na Figura 71.

Figura 71: Mudanças de feijoeiro com e sem irrigação



Logo após a mortalidade de cada grupo, as mudas foram pesadas separando-se a parte aérea e radicular e pesando-as novamente após secagem completa. A Figura 70 demonstra que

o grupo sem irrigação apresentou menor percentual de água tanto para a parte aérea quanto para a radicular, devido ao curto período de desenvolvimento à influência do potencial osmótico do solo ocasionado pela baixa umidade. O grupo contendo HPVA para liberação de água apresentou o melhor resultado tanto para a parte radicular quanto para a parte aérea das mudas, que pode ser justificado pela disponibilidade constante de água, enquanto o grupo controle foi irrigado a cada 48 h, alternando assim entre períodos de boa e baixa disponibilidade hídrica.

A Figura 72 mostra que as raízes se desenvolveram emaranhadas no hidrogel, o que demonstra maior conveniência de desenvolvimento devido à aderência permitir maior absorção de água, além de demonstrar que não há atividade tóxica, pois caso houvesse, estas cresceriam afastando-se do HPVA.

Figura 72: Raízes das mudas de feijoeiro aderidas ao HPVA



O teste de liberação de NPK em solo com mudas de feijoeiro ocorreu por 15 dias antes da mortalidade das mudas por clorose devido à falta de nutrientes no solo, fazendo com que não fosse possível avaliar a presença nutricional através dos tecidos foliares, que devem ser feitos nas 3ª e 4ª folhas no início do período de floração, que ocorre em média 40 dias após o plantio. As mudas com tal característica encontram-se na Figura 73 A e como comparação, na Figura 73 B estão as mudas obtidas por Hansel *et al.*, 2011.

A mortalidade das mudas ocorreu primeiramente no grupo controle após 15 dias do plantio, seguido pelos grupos contendo HPVA absorvido com solução 1 mL/L após 16 dias,

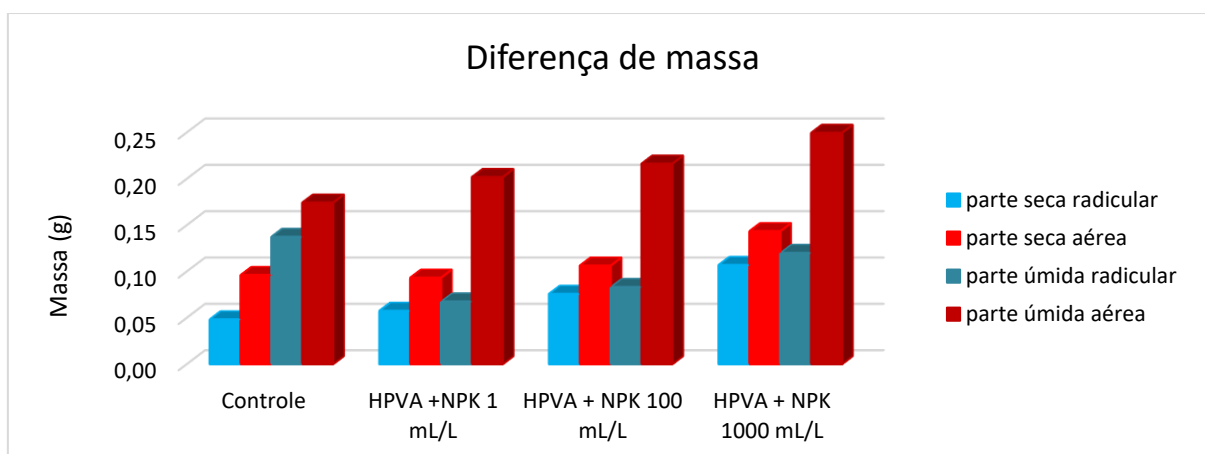
100 mL/L após 18 dias e 1000 mL/L após 22 dias, fato justificado pela liberação do NPK em solo proporcional à concentração da solução de NPK absorvida.

Figura 73: Mudanças de feijoeiro apresentando clorose devido à falta de nutrientes no solo



Após a mortalidade de cada grupo, estes tiveram as massas úmidas e secas avaliadas, cujos valores obtidos estão na Figura 74.

Figura 74: Diferença de massa entre os grupos de mudas de feijoeiro com relação à concentração da solução de NPK absorvida e liberada pelo HPVA



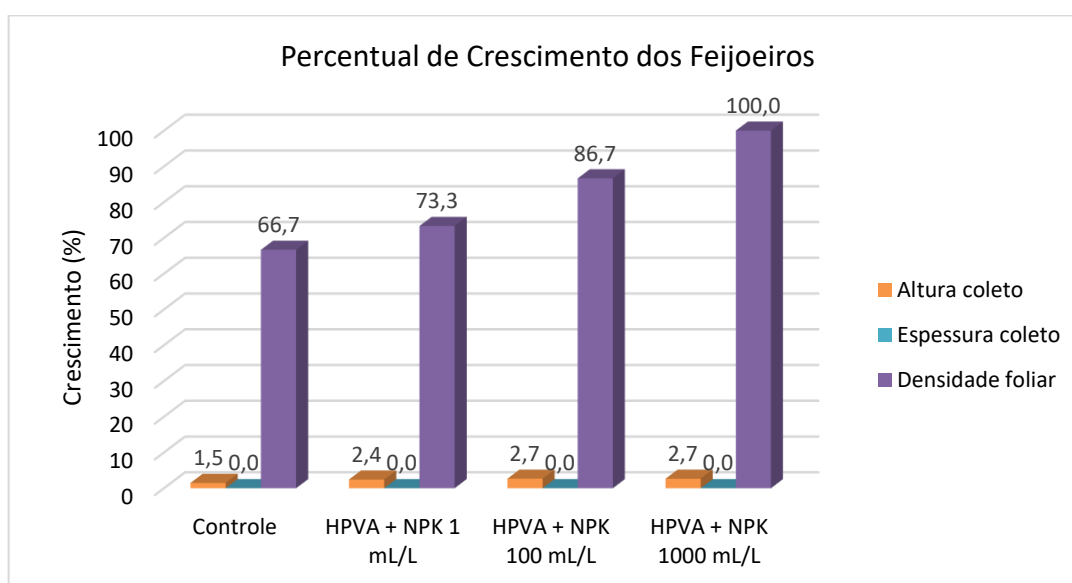
Observa-se na Figura 74 que o grupo controle possui parte úmida radicular com maior massa do que a parte seca aérea o que não ocorre nos grupos contendo HPVA com NPK, fato explicado pela maior concentração de sais presente nas folhas, resultando em parte seca aérea elevada. Além disso, a presença dos sais na solução reduz o intumescimento do HPVA

conforme explicado anteriormente, o que também justifica um aumento na parte radicular úmida no grupo controle.

As massas obtidas a partir das mudas dos grupos contendo HPVA e NPK apresentam comportamentos similares com aumento das massas proporcionais à concentração das soluções utilizadas para a liberação, obtendo maior massa para o grupo contendo fertilizante sem diluição sendo liberado pelo HPVA.

Foi avaliado também o percentual de crescimento dos feijoeiros com relação aos grupos tendo em vista que tiveram tempos de desenvolvimento diferentes, além da variação nutricional do solo. O percentual de crescimento pode ser observado na Figura 75.

Figura 75: Percentual de crescimento dos feijoeiros de acordo com a liberação de NPK pelo HPVA



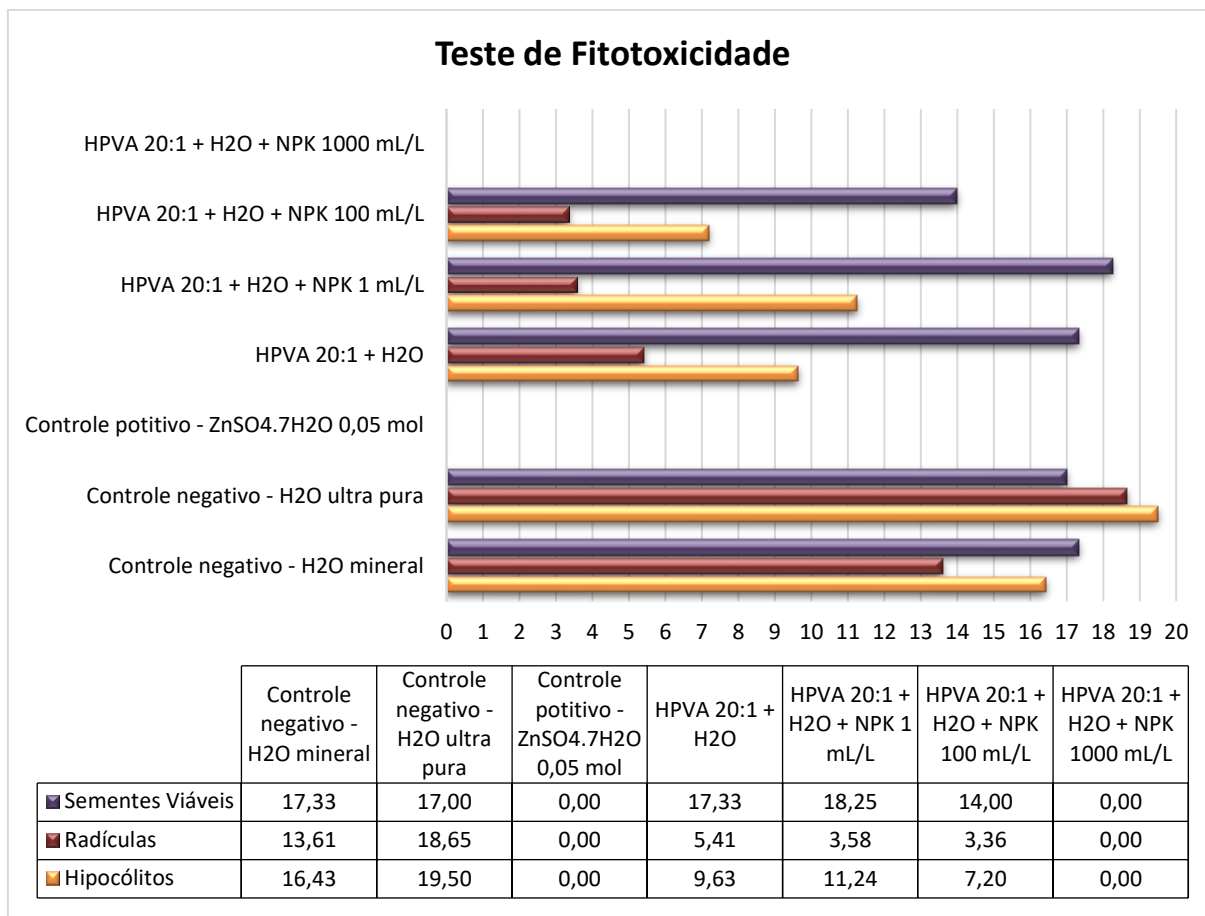
Para todos os grupos não houve alteração na espessura do coleto, sendo uma característica da espécie. Houve um aumento na altura do coleto com o aumento da disponibilidade de NPK em solo, contudo a maior variação foi na densidade foliar, que é a quantidade de folhas presente em cada grupo avaliado, tendo também a variação de acordo com a disponibilidade nutricional.

4.4.7 Análise de fitotoxicidade

O teste de fitotoxicidade foi efetuado com o intuito de avaliar se a variação na liberação de NPK em sementes poderia ser prejudicial para a germinação e/ou para o desenvolvimento

inicial destas, além de avaliar o comportamento delas em contato direto com o HPVA. Os resultados obtidos estão na Figura 76.

Figura 76: Análise de fitotoxicidade do HPVA sem NPK e com NPK em diferentes concentrações



Observou-se pelo teste que as sementes tiveram melhor desenvolvimento em água ultrapura, visto que na fase inicial as sementes utilizam a reserva nutricional própria, não sendo necessários nutrientes do meio externo (Esau, 1974).

A maior viabilidade ocorreu com o grupo que utilizou a solução liberada pelo HPVA após absorção da solução com concentração de 1 mL/L de NPK, assim como o tamanho dos hipocótilos (mm), seguida pelo grupo de 100 mL/L. O grupo contendo NPK sem diluição liberado pelo HPVA foi fitotóxico, sem nenhuma semente germinada, assim como o grupo contendo controle positivo. Esse resultado demonstra que o NPK em altas concentrações torna-se tóxico às sementes e provavelmente aos organismos presentes no meio ambiente, logo, torna-se importante a utilização de meios de liberação controlada de NPK em plantações, tais como o HPVA.

4.4.8 Análise de Biodegradação

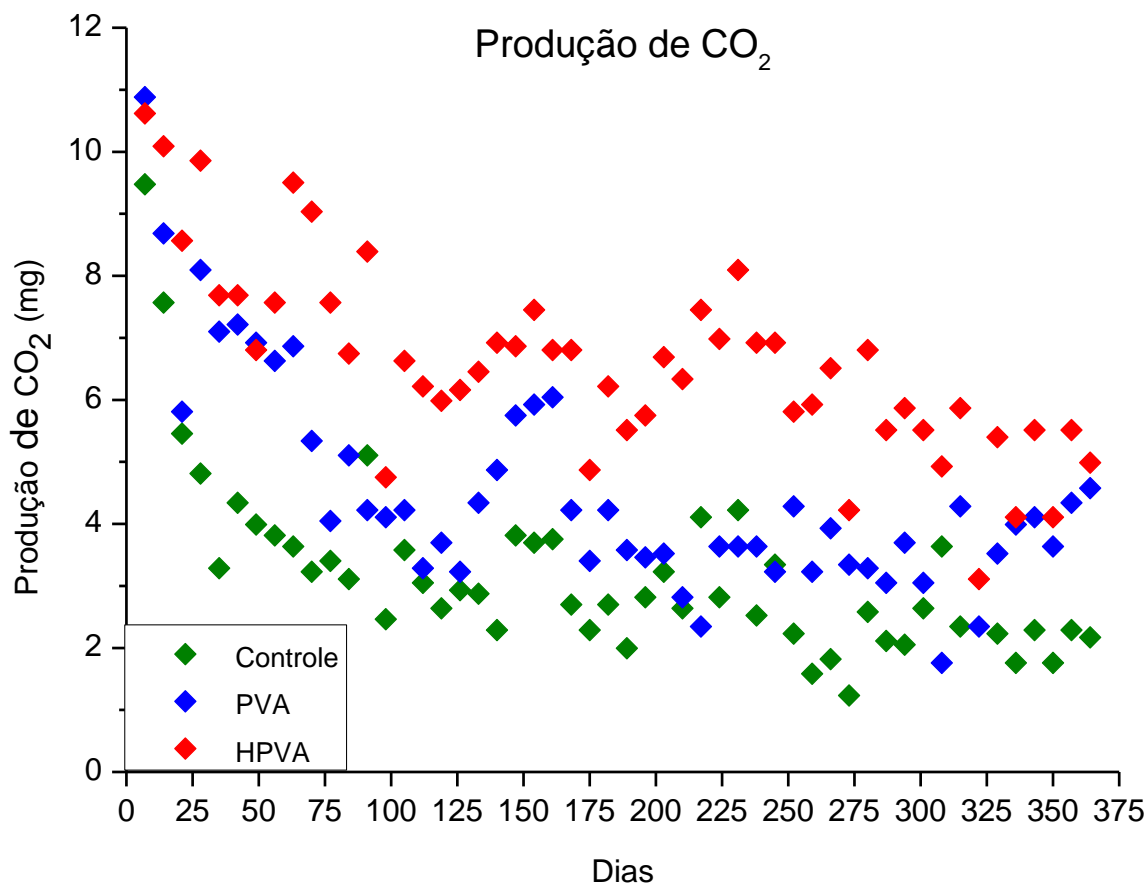
A biodegradação da maioria dos polímeros sintéticos ocorre em várias etapas na seguinte sequência: colonização de microrganismos na superfície (formação de biofilme), liberação de enzimas pelos microrganismos, despolimerização em moléculas pequenas (monômeros e oligômeros) por enzimas hidrolíticas microbianas, mineralização (conversão das pequenas moléculas em água, dióxido de carbono e metano (Banerjee *et al.*, 2014; Laycock *et al.*, 2017; Tokiwa e Calabia, 2007; Tokiwa *et al.*, 2009). A taxa de biodegradação é determinada tanto por fatores bióticos quanto por fatores abióticos do ambiente, por exemplo, temperatura, umidade, pH (Agarwal, 2020; Laycock *et al.*, 2017).

Em um primeiro momento a biodegradação ocorre fora do microrganismo, que libera as enzimas que quebram as macromoléculas em moléculas menores. Na segunda etapa, as moléculas menores, como oligômeros são carregadas para dentro do microrganismo, onde ocorre a quebra em CO₂ e H₂O (Warren, 1996).

A biodegradação enzimática não é influenciada por modificações estruturais, ou seja, as enzimas capazes de degradar o PVA serão as mesmas que degradarão o HPVA, assim como ocorre com a quitina e a quitosana e com a celulose e o acetato de celulose (Polman *et al.*, 2021).

A biodegradação foi avaliada por meio da produção de CO₂ emitido ao longo do período de teste, desta forma, a produção de CO₂ em relação ao tempo está na Figura 77.

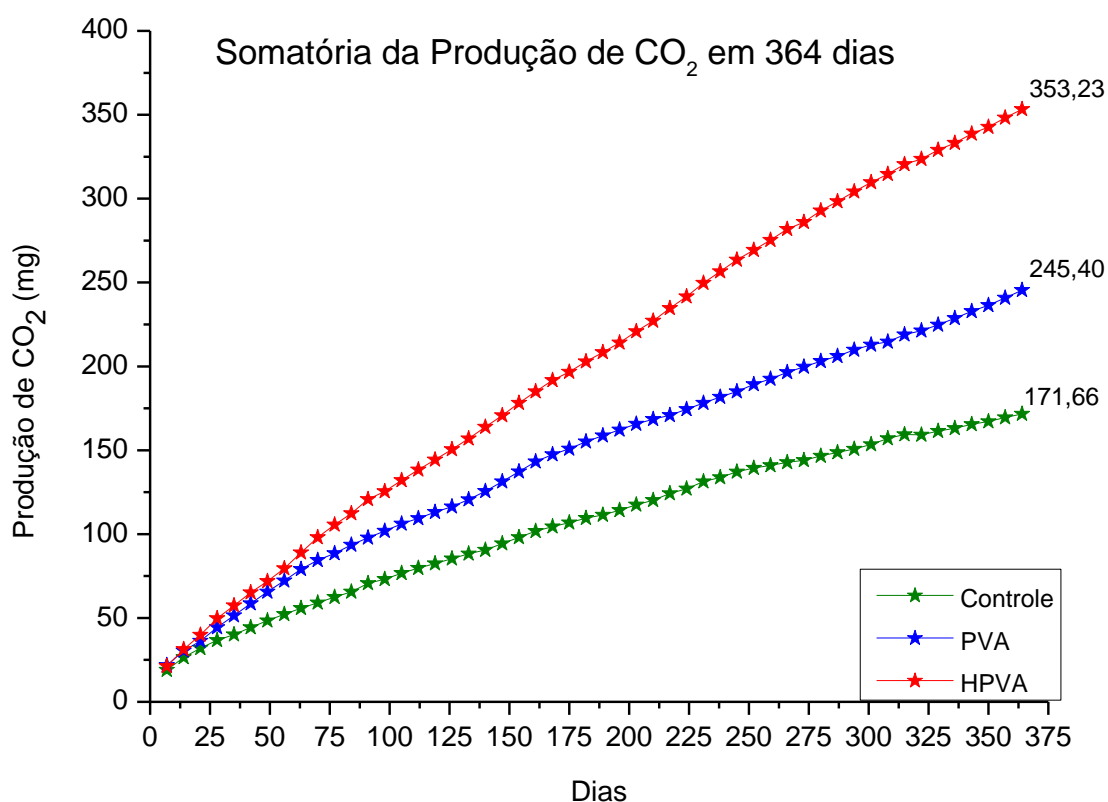
Figura 77: Produção de CO₂ decorrente da biodegradação do PVA e HPVA durante 354 dias



A hidrofiliçidade de polímeros é um fator que auxilia na biodegradação, favorecendo o ataque biológico às moléculas facilitando a ação enzimática (Costa *et al.*, 2015). Tendo em vista que o HPVA por ser um hidrogel, é um material mais hidrofílico do que o PVA, fazendo com que o acesso dos microrganismos e enzimas produzidas por estes tenham maior acesso às cadeias poliméricas e aumentando assim a taxa de biodegradação.

Tanto o PVA quanto o HPVA tiveram maior liberação de CO₂ do que o controle, pois os dois grupos possuem o solo e as amostras e assim, tem mais matéria orgânica disponível para biodegradação.

Foi avaliado também a quantidade total de CO₂ emitida ao longo dos 364 dias de experimento, a qual pode ser verificada na Figura 78.

Figura 78: Somatória da produção de CO₂ em 364 dias decorrente da biodegradação

A partir do ponto máximo de liberação de CO₂ para cada hidrogel, foi calculada também a liberação em mols de CO₂. Tendo em vista que conforme a norma NBR 14283 de 1999 50% do carbono biodegradado se transforma em CO₂ e os outros 50% incorporam-se ao solo sob a forma de húmus e biomassa, foi calculado também o valor de carbono biodegradado e o número de átomos “quebrados” da cadeia polimérica dos hidrogéis. Os valores obtidos estão na Tabela 18.

Tabela 18: Valores da liberação de CO₂ (mg e mol), carbono biodegradado (mol) e quantidade de átomos de carbono quebrados devido à biodegradação.

Amostra	Liberação total de CO ₂ (mg)	Liberação total de CO ₂ (mol)	Carbono biodegradado (mol)	Átomos de Carbono quebrados
soo	171,66	0,0039	0,0078	$4,69716 \times 10^{21}$
PVA	245,40	0,0055	0,011	$6,6242 \times 10^{21}$
HPVA	353,23	0,0080	0,016	$9,6352 \times 10^{21}$

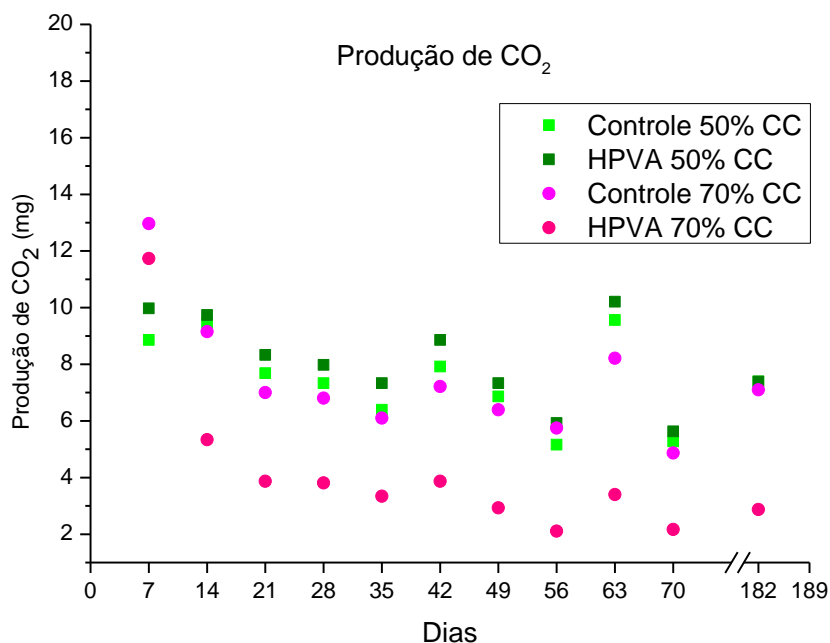
Assim, em 364 dias de biodegradação foram liberados $4,69716 \times 10^{21}$ átomos de carbono do solo, $6,6242 \times 10^{21}$ do PVA e $9,6352 \times 10^{21}$ do HPVA, sendo que o último teve 48,75% mais átomos de carbono liberados devido à biodegradação com relação ao solo, utilizado como controle.

4.4.9 Análise da influência da umidade do solo na biodegradação do HPVA

A presença de água é essencial para a biodegradação do poli (álcool vinílico), assim como para qualquer polímero biodegradável, pois as enzimas responsáveis pela quebra do polímero precisam de umidade para funcionar. Além disso, a água é necessária para transportar os nutrientes e os subprodutos da biodegradação para as células dos organismos que estão realizando a decomposição. A umidade ideal para a biodegradação do poli (álcool vinílico) varia de acordo com o tipo de microrganismo e as condições ambientais, mas geralmente é entre 30% e 60% de umidade relativa (Fechine, 2013).

Quando a umidade é muito baixa, as enzimas não conseguem se mover e se ligar ao polímero, o que impede a biodegradação. Já quando a umidade é muito alta, pode haver uma acumulação de água no interior dos microrganismos, o que pode causar o estresse osmótico e prejudicar o crescimento e a atividade enzimática (Fechine, 2013).

Tendo em vista a importância da quantidade de água presente no meio para a adequada biodegradação e que a norma cita que deve ser utilizado entre 50% e 70% da capacidade de campo, foram refeitos os testes de biodegradação com diferentes porcentagens da capacidade de campo, conforme Figura 79.

Figura 79: Teste de biodegradação utilizando diferentes porcentagens da capacidade de campo

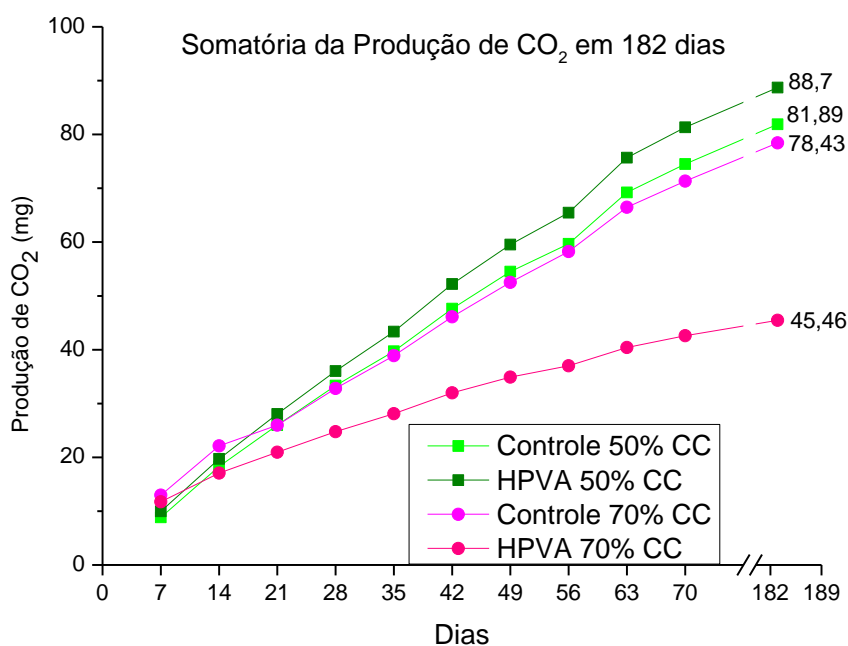
Os hidrogéis são polímeros que absorvem grandes quantidades de água e aumentam significativamente de volume. Como esses hidrogéis são muito hidratados, eles tendem a ter uma estrutura mais densa e compacta, o que dificulta a penetração e a ação das enzimas produzidas pelos microrganismos responsáveis pela biodegradação. Além disso, a grande quantidade de água presente no hidrogel pode causar o estresse osmótico nos microrganismos, o que pode diminuir a atividade enzimática e a taxa de biodegradação. Por outro lado, quando o hidrogel está menos intumescido, ele tem uma estrutura menos densa, o que facilita a penetração e a ação das enzimas, aumentando a taxa de biodegradação.

Os microrganismos penetram a rede do hidrogel e produzem enzimas específicas que descompõem os polímeros presentes no hidrogel. A penetração desses microrganismos é importante para que possam se desenvolver e produzir as enzimas que serão responsáveis pela quebra dos polímeros. Isso é o que permite a biodegradação do hidrogel.

Assim, observando a Figura 79 pode-se verificar que no teste efetuado com 50% da capacidade de campo a quantidade de CO₂ emitida pela biodegradação do conjunto solo + HPVA ficou acima da quantidade emitida pelo grupo controle, que contém apenas solo, ou seja, essa diferença de emissão é devido à biodegradação do HPVA.

Utilizando 70% da capacidade de campo a emissão do grupo contendo solo + HPVA apresentou cerca de 2 mg de CO₂ emitido a menos do que o grupo controle a cada 7 dias, o que significa não apenas que a biodegradação do HPVA foi reduzida ou até mesmo impedida, mas também que a presença desta quantidade de água saturou o microcosmo impedindo ou reduzindo a atividade microbiana também do solo. Para melhor visualização das informações a Figura 80 mostra a somatória da emissão de CO₂ para os grupos ao longo de 182 dias.

Figura 80: Somatória da quantidade de CO₂ emitida em grupos com diferentes capacidades de campo



A Figura 80 mostra a somatória da emissão de CO₂ ao longo de 182 dias na qual é possível observar que com 50% da capacidade de campo a emissão total do grupo contendo HPVA foi de 8,59% acima do grupo controle enquanto com 70% da capacidade de campo o grupo contendo HPVA foi 57% menor do que o controle, ou seja, inibiu em mais de 50% a atividade microbiana devido ao excesso de água. Tais resultados demonstram que o HPVA é biodegradável, mas depende das condições ambientais favoráveis para uma biodegradação eficiente.

4.5. CONCLUSÃO

Os resultados dos testes de absorção e liberação de fertilizante NPK 10:10:10 líquido demonstram que o HPVA possui capacidade tanto de absorver quanto de liberar o NPK e que a absorção e, por consequência a liberação, podem ser controladas pela concentração da solução à qual o HPVA será exposto.

Tanto o FTIR quanto o MEV/EDS comprovam a absorção do NPK pelo HPVA, assim como a variação da concentração dos íons decorrente da variação da concentração da solução.

Devido à capacidade de absorver tanto íons positivos como NH_4^+ e K_2O^+ quanto íons negativos como P_2O_5^- pode-se confirmar o caráter anfótero do HPVA, fator fundamental para aplicação para liberação de nutrientes em solo.

A diferença de sobrevivência dos feijoeiros utilizados no teste de liberação de água pelo HPVA demonstra não apenas a capacidade de retenção de água em solo para redução da evaporação, mas também a capacidade do HPVA em liberar água, tornando-a biodisponível para as plantas.

O teste de fitotoxicidade demonstrou que o HPVA intumescido não é fitotóxico para as sementes e que quanto maior a concentração da solução de NPK liberada pelo HPVA, menor a viabilidade das sementes e menor o desenvolvimento das estruturas primárias das mesmas, evidenciando que a utilização de fertilizantes diretamente no solo traz prejuízos ao desenvolvimento das mudas, além de, conforme citado ao longo do trabalho, causar diversos impactos ambientais.

O teste de biodegradação comprovou que a biodegradação do HPVA ocorre de forma lenta, não podendo ser considerado como biodegradável de acordo com as normas atuais de biodegradação, que determinam que para um polímero ser considerado biodegradável, sua degradação deve ocorrer em no máximo 180 dias. Como todos os polímeros, em especial os sintéticos, determinadas condições ambientais favorecem ou reduzem a biodegradação, conforme demonstrado no teste de influência da água na biodegradação do HPVA. Mesmo assim, visto que a biodegradação ocorre, o HPVA possui menor chance de se tornar um poluente ambiental.

Portanto, o HPVA demonstrou ser uma opção viável para aplicação em liberação de água e fertilizantes em solo.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S. Biodegradable polymers: present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment. **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 221 (6), p. 2000017, 2020. DOI: 10.1002/macp.202000017.
- AHMED, E. M.; AGGOR, F. S. AWAD, A. M.; L-AREF, A. T. An Innovative Method for Preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, vol. 91(2), p. 693– 698, 2013. doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.056.
- AOUADA, F. A. *et al.* Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, p. 1643-1649, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000400029>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14283: In Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico**. Rio de Janeiro, p. 8. 1999.
- BAYER, I. S. A Review of Sustained Drug Release Studies from Nanofiber Hydrogels. **Biomedicines**, vol. 9, P. 1612, 2021. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9111612>.
- BANERJEE, A., CHATTERJEE, K., MADRAS, G., 2014. Enzymatic degradation of polymers: a brief review. **Materials Science and Technology**, vol. 30 (5), p. 567–573, 2014. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000503.
- BNDES Setorial. **Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética**. Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.
- CAMPAGNA-FERNANDES, A. F.; MARIN, E. B.; PENHA, T. H. F. L. Application of root growth endpoint in toxicity tests with lettuce (*Lactuca sativa*). **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 11, n.º 1, p. 27-32, 2016. <http://dx.doi.org/10.5132/eec.2016.01.05>.
- CARMO, J. B. DO; PICCOLO, M. de C.; ANDRADE, C. A. de; CERRI, C. E. P.; FEIGL, B. J.; NETO, E. S.; CERRI, C. C. Short-term changes in nitrogen availability, gas fluxes (CO₂, NO, N₂O) and microbial biomass after tillage during pasture re-establishment in Rondônia, Brazil. **Soil and Tillage Research**, vol. 96(1-2), p. 250–259, 2007. doi:10.1016/j.still.2007.06.002.
- CHEN, M; CAI, P; PAN, Y. Dual-responsive bagasse cellulose/PVA hydrogels for sustained release of plant growth regulator. **Industrial Crops & Products**, vol. 195, p. 116432, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116432>.
- COSTA *et al.* Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, vol. 38, n° 2, p. 259-267, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293>.

Decreto nº. 75.585, de 9 de abril de 1975. Brasil. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-75583-9-abril-1975-424119-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em: 14 de fev. de 2019.

EL-REHIM, H. A. A.; HEGAZY, E.-S. A.; EL-MOHDY, H. L. A. Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 93(3), p. 1360–1371, 2004. doi:10.1002/app.20571.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**, São Paulo – SP: Blucher, 1974. ISBN 978-85-212-0102-1.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 575 p, 1998.

EVANS, H.J. & SORGER, G.J. Role of mineral elements with emphasis on the univalent cations. **Annual review of plant physiology**, vol. 17, p. 47-76, 1966. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.17.060166.000403>.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo: [s. n.], 2013.

FERNÁNDEZ-ARÉVALO, T. *et al.* Quantitative assessment of energy and resource recovery in wastewater treatment plants based on plant-wide simulations. **Water Research**, vol. 118, p. 272-288, 2017. doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Towards a water and food secure future: Critical Perspectives for Policy-makers**. World Water Council (WWC), Rome/Marseille, 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture: Managing Systems of Risk**. Rome and Earthscan, London, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Water for Sustainable Food and Agriculture: A Report Produced for the G20 Presidency of Germany**. Rome, 2017.

FRANCHINI, J. C.; COSTA, J. M.; DEBIASI, H.; TORRES, E. **Importância da rotação de culturas para a produção agrícola sustentável no Paraná**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA Soja: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documentos - 327, 2011. ISSN 1516-781X.

GUIMARÃES, C. M. e STONE, L. F. **Métodos de valiação das Condições Hídricas das Plantas**. Comunicado Técnico 161 – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Goiás, 2008. ISSN 1678-961X.

HANSEL *et al.* Nutrição mineral como aliada das plantas na tolerância a estresses ambientais. **Technical Report**, 2021. DOI: 10.13140/RG.2.2.15306.08643.

HUTCHINSON, G. E. **A Treatise on Limnology: Limnological Botany**. vol. 3. New York: John Wiley & Sons. 1975.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia, Ministério da Agricultura e pecuária. Balanço: São Paulo (SP) teve chuvas e temperaturas abaixo da média em dezembro de 2022. <https://portal.inmet.gov.br/noticias/balan%C3%A7o-s%C3%A3o-paulo-sp-teve-chuvas-e-temperaturas-abaixo-da-m%C3%A9dia-em-dezembro-de-2022#:~:text=Com%20isso%2C%202022%20fechou%20com,a%20m%C3%A9dia%20para%20o%20m%C3%AAs>. Acesso em: 02/12/2023 às 17:45.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**, 2ª edição revisada e ampliada, Brasília – DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. ISBN 978-85-7383-430-7.

ISHERWOOD K. F. **Mineral fertilizer use and the environment**. Paris: IFA, 2000. p. 63.

LAYCOCK, B.; NIKOLIĆ, M.; COLWELL, J.M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, vol. 71, p. 144–189, 2017. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>.

LI, M.; ZHANG, D.; DU, G.; CHEN, J. Enhancement of PVA-Degrading Enzyme Production by the Application of pH Control Strategy. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, vol. 22 (2), p. 220–225, 2012. <https://doi.org/10.4014/jmb.1107.07030>.

LIU, M.; LIANG, R.; ZHAN, F.; LIU, Z.; NIU, A. Synthesis of a slow-release and superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties. **Polymers for Advanced Technologies**, vol. 17(6), p. 430–438, 2006. doi:10.1002/pat.720.

LIU, S.; WU, Q.; SUN, X.; YUE, Y.; TUBANA, B.; YANG, R.; CHENG, H. N. Novel alginate-cellulose nanofiber-poly (vinyl alcohol) hydrogels for carrying and delivering nitrogen, phosphorus and potassium chemicals. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 172, p. 330–340, 2021. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.01.06.

MARGALEF, R. **Limnologia**. Barcelona: Editora Omega, 1100 p, 1983.

MARUŠINCOVÁ, H.; HUSÁROVÁ, L.; RŮŽIČKA, J.; INGR, M.; NAVRÁTIL, V.; BUŇKOVÁ, L.; KOUTNY, M. Polyvinyl alcohol biodegradation under denitrifying conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 84, p. 21-28, 2013. doi:10.1016/j.ibiod.2013.05.023.

MENGEL, K. e KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. International Potash institute, Worblaufen-Bern, Switzerland, 1987.

NOGUEIRA, F. G. E.; do PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A.; BASTOS, A. R. R.; LOPES, J. H.; DE CARVALHO, J. G. Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather

waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 176(1-3), p. 374–380, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.040.

POLMAN, E. M. N.; GRUTER, G.-J. M.; PARSONS, J. R.; TIETEMA, A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. **Science of The Total Environment**, vol. 753, p. 141953, 2020. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.1419

PRIAC, A.; PIERRE-MARIE, B.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, Paris, v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, vol. 114, p. 269–278, 2014. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.010.

REBOLÇAS, A. C. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. **Bahia Análise e Dados**, vol. 13, n° especial, p. 341-345, 2003.

Redação Globo Rural. 4 fatores que causam degradação do solo na agricultura. Globo Rural, 03 de dez. de 2014. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2014/12/4-motivos-que-causam-degradacao-do-solo-na-agricultura.html>>. Acesso em: 14 de fev. de 2019.

REETZ JR., H. F. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**. São Paulo: ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos), 2017.

SEMPEHO, S. I.; KIM, H. T.; MUBOFU, E.; A. HILONGA. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. *Advances in Chemistry*, p. 1–16, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/363071>.

SENNA, A. M.; CARMO, J. B., SILVA, J. M. S.; BOTARO, V. R. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 3(2), p. 996–1002, 2015. doi:10.1016/j.jece.2015.03.008.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: G. C. Morales (ed.), **Ensayos Toxicológicos y Metodos de Evaluacion de Calidad de Água: estandarizacion, intercalibracion, resultados y aplicaciones**. Mexico: IMTA, 2004. pp. 71-79.

SOUZA, A.; MORASSUTI, C.; DEUS, W. Poluição do ambiente por metais pesados e utilizados de vegetais como Bioindicadores. **Acta Biomedica Brasiliensia**. Vol. 9, n° 3, 2018.

TAIZ, L. & ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**, 3ª ed. – Porto Alegre: Artmed, 2004.

TEODORESCU, M.; LUNGU, A.; STANESCU, P. O. Preparation and Properties of Novel Slow-Release NPK Agrochemical Formulations Based on Poly (acrylic acid) Hydrogels and

Liquid Fertilizers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 48(14), p. 6527–6534, 2009. doi:10.1021/ie900254b.

TOKIWA, Y. e CALABIA, B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 15, p. 259–267, 2007. DOI 10.1007/s10924-007-0066-3.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.P.; UGWU, C.U.; AIBA, S. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 10(9), p. 3722–3742, 2009. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>.

TORMENA, C. A.; ROLOFF, G.; SÁ, J. C. M. propriedades físicas do solo sob plantio direto influenciadas por calagem, preparo inicial e tráfego. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 22, p. 301-309, 1998.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO) – World Water Assessment Programme (WWAP). Wastewater: The Untapped Resource. **The United Nations World Water Development Report**. Paris, 2017. Disponível em: < www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource/ >. Acesso em: 09 de mar. de 2022.

WARD, A. J.; AROLA, K.; BREWSTER, E. T.; MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electro dialysis. **Water Research**, vol. 135, p. 57-65, 2018. doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021.

WARREN, R. A. J. Microbial hydrolysis of polysaccharides. **Annual Review of Microbiology**, vol. 50, p. 183-212, 1996.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3ª Edição. Editora Academic Press, 1006 p, 2001.

WU, L. e LIU, M. Preparation and properties of chitosancoated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, vol. 72, p. 240-247, 2008.

ZHONG, K. *et. al.* Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1367-1376, 2013. doi:10.1016/j.carbpol.2012.10.030.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das metodologias empregadas e das análises realizadas, os resultados obtidos confirmam que os hidrogéis HPVA sintetizados apresentam elevado potencial para aplicações em agricultura sustentável, especialmente no uso racional de água e na liberação controlada de fertilizantes. As etapas de síntese mostraram-se eficazes, produzindo materiais com diferentes proporções de entrecruzamento que influenciam diretamente sua capacidade de absorção e estabilidade. Entre os hidrogéis analisados, fica evidente que a densidade de ligações cruzadas desempenha papel determinante na retenção de água e na estabilidade estrutural do material.

Os testes de absorção e liberação de fertilizante NPK comprovaram que o HPVA apresenta comportamento anfótero, absorvendo e liberando simultaneamente íons positivos e negativos, o que permite o controle da disponibilidade de nutrientes no solo. Além disso, a avaliação em plantas demonstrou que o HPVA aumenta a biodisponibilidade de água para as plantas quando intumescido, não apresenta fitotoxicidade significativa, embora altas concentrações de fertilizante possam reduzir a viabilidade das sementes.

Os resultados demonstram também que o HPVA se biodegrada, mesmo que de forma lenta. Embora não possa ser considerado como biodegradável de acordo com as normas atuais de biodegradação, possui menor probabilidade de tornar-se um poluente ambiental, reforçando sua aplicabilidade ambientalmente responsável. Em conjunto, essas características confirmam que os hidrogéis HPVA constituem materiais promissores para o desenvolvimento de sistemas agrícolas mais eficientes e sustentáveis, capazes de reduzir o desperdício de água e otimizar a utilização de fertilizantes, contribuindo para a preservação ambiental e para a melhoria da produtividade agrícola.