



JÉSSICA SOARES FREITAS

**FOTODEGRADAÇÃO DE HIDROGEL DE
POLIACRILAMIDA NA PRESENÇA DE ÍONS
PARA O USO NA AGRICULTURA**

LAVRAS – MG

2016

JÉSSICA SOARES FREITAS

**FOTODEGRADAÇÃO DE HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA NA
PRESENÇA DE ÍONS PARA O USO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira

Co-orientador

Dr. Juliano Elvis Oliveira

LAVRAS – MG

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Freitas, Jéssica Soares.

Fotodegradação de hidrogel de poliacrilamida na presença de íons para ouro na agricultura / Jéssica Soares Freitas. – Lavras : UFLA, 2016.

78 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Luiz Fernando Coutinho de Oliveira.

Bibliografia.

1. Polímero hidrorretentor. 2. Degradação. 3. Íons. 4. Radiação UV. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

JÉSSICA SOARES FREITAS

**FOTODEGRADAÇÃO DE HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA NA
PRESENÇA DE ÍONS PARA O USO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, área de concentração em Saneamento Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 16 de setembro de 2016.

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira – UFLA

Dra. Camila Silva Franco – UFLA

Dr. Daniel Fonseca de Carvalho – UFRRJ

Dr. Juliano Elvis Oliveira

Co-orientador

LAVRAS – MG

2016

Aos meus pais e minhas avós, que sempre me lembram a minha origem e meus princípios. Ao meu irmão que me ensinou a ser persistente na vida, mesmo com tantas batalhas e dificuldades.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por todas as graças que tem me concedido.

Aos meus pais, Jussara e Vilson, agradeço pelo amor incondicional, pelo apoio de sempre e por não medirem esforços para ver meus sonhos se realizarem. Ao meu irmão Vilsley, que vem me ensinando que para sonhar é preciso se arriscar e tirar os pés do chão para voar bem alto e, mesmo que a queda seja forte, é preciso ter fé para continuar a luta e nunca desistir da nossa felicidade.

Às minhas avós, Dica e Zica, que, pela força ao enfrentar a vida, me motivam a continuar nessa caminhada acadêmica. Meus sinceros agradecimentos.

À minha Tia Carminha, que me acompanhou em todos esses anos de graduação e pós-graduação, agradeço a confiança e o incentivo para que eu pudesse chegar até aqui. A toda a minha família agradeço as orações e o apoio.

À minha prima, irmã e amiga, Paula Freitas Amorim, por sempre estar do meu lado me apoiando, aconselhando e vibrando junto comigo.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Ambiental, Isael e Juliana, agradeço pela paciência, orientação e ensinamentos nesses últimos dois anos. Aos meus colegas de mestrado e doutorado do Programa de Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, agradeço pelo apoio, momentos de descontração e de aprendizado.

Aos Professores Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira, Dr. Juliano Elvis Oliveira (DEG/UFLA) e Dra. Camila Silva Franco agradeço pela orientação, pela amizade e pelo apoio em determinações laboratoriais.

À Estephane, aluna de iniciação científica, pela amizade e pela ajuda de sempre nas pesquisas.

Ao Departamento de Engenharia (DEG-UFLA), pela oportunidade.

Ao órgão de fomento CAPES agradeço pela concessão da bolsa de estudos e ao órgão INOVACAFÉ, pelo apoio.

À Bárbara Jordana, Juliana Amorim, Daphine Fiuza, Raphaela Silva Ribeiro e Pâmela Freire Barbosa, amigas que fiz em Lavras e que levarei pra toda a vida, pelo companheirismo e convivência. E juntamente à Fernanda Ribeiro, Mariana Severo, Débora Emboaba, Rafael Vilaça e Edson Guilherme, agradeço por estarem comigo dividindo medos, incertezas e inseguranças, mas que, somados, foram entusiasmo, forças e alegrias.

Aos meus amigos e amigas de Divinópolis, sempre presentes, por não deixaram que a distância nos mantivesse separados.

E a todos os que, de forma direta e indireta, me ajudaram e acreditaram no meu potencial, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os hidrogéis são definidos como redes poliméricas tridimensionais com capacidade de retenção de uma grande quantidade de água dentro de sua própria estrutura os quais apresentam a capacidade de intumescer, sem que ocorra sua dissolução. Este tipo de produto tem sido muito utilizado na agricultura, como condicionante do solo, pois a poliacrilamida, constituinte básico do hidrogel, tem a característica de absorver, por processo físico, água e a estocar para as plantas conforme sua necessidade hídrica. Entretanto, a poliacrilamida sofre a degradação de sua cadeia, devido à ação da radiação ultravioleta, das altas temperaturas e de sais presentes no meio, ocasionando a liberação de resíduos e substâncias tóxicas, como por exemplo, a acrilamida, substância sintética e não biodegradável. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a fotodegradação da poliacrilamida e o efeito de alguns íons presentes no solo na degradação desse polímero. Para tanto foi construída uma câmara de fotodegradação com iluminação artificial, na qual amostras do hidrogel foram acondicionadas, recebendo a adição de soluções dos íons: Alumínio, Cálcio, Ferro, Fósforo, Nitrogênio e Potássio. Após o estudo da fotodegradação do hidrogel, foram conduzidos os ensaios de caracterização do material a fim de determinar o impacto dos diferentes íons no processo de fotodegradação. A análise química da poliacrilamida foi realizada pelos ensaios de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a física da Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), para juntas comprovarem o grau de degradação do polímero. Avaliou-se também a retenção de água pelo solo com presença do gel e a cinética de degradação do polímero em diferentes períodos de exposição à luz e soluções de sais. Os resultados comprovaram que depois de degradada a poliacrilamida perdeu suas características de retenção de água, com a modificação das suas redes poliméricas e aspecto de gel. Em 24h de exposição a luz artificial o polímero sofre degradação entretanto esse tempo é menos quando o hidrogel está em contato com íons, inclusive Ferro e Nitrogênio. Além do mais, na FTIR foi observada diminuição do grupamento amida sendo um indicativo da quebra de cadeia da poliacrilamida em acrilamida.

Palavras-chave: polímero hidrorretentor, degradação, íons, radiação UV.

ABSTRACT

Hydrogels are defined as tridimensional polymer networks with water-holding capacity within its structure that have the ability to swell without the occurrence of its dissolution. This type of product has been widely used in agriculture as a soil conditioner, because the polyacrylamide, basic constituent of the hydrogel, has the characteristic of absorbing water by physical process, and stock for the plants according to their water requirements. However, the hydrogel has endured its chain degradation because of to UV radiation, high temperatures and salts present in the soil, causing the release of residues and toxic substances, such as acrylamide which is a synthetic and non-biodegradable substance. This study aimed to evaluate the photodegradation of polyacrylamide and the effect of some metallic ions present in the soil in the degradation of this polymer. For the evaluation of photodegradation of polyacrylamide was built a photodegradation chamber with artificial lighting, in which the hydrogel samples were stored, receiving the addition of ions solutions: aluminum, calcium, iron, phosphorus, nitrogen and potassium. After the photodegradation of different samples of hydrogel were made material characterization tests to determine the impact of different ions in the photodegradation process of the material. The chemical analysis of the polyacrylamide was performed by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and the physical analysis was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) in which together to demonstrate the degree of polymer degradation. Was also assessed the water retention in soil with of the gel and the degradation kinetics of polymer in different times of exposure to light and salt solutions. The results showed that after degraded polyacrylamide lost its water retention characteristics, with the modification of its polymer chains and gel appearance. Furthermore with the FTIR was observed a decrease in the amide grouping being indicative of the polyacrylamide chain scission in acrylamide.

Keywords: Hidroretentive polymer , degradation, ions , UV radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura molecular da poliacrilamida e retículos de um hidrogel com ligação cruzada no estado seco e intumescido.....	19
Figura 2 Copolímero de acrilamida.	21
Figura 3 Hidrogel a) original e sintetizado; b) intumescido em água destilada; c) seco e d) intumescido em NaCl por uma semana.	23
Figura 4 Possível mecanismo de degradação de hidrogéis de poliacrilamida.	34
Figura 5 Montagem da câmara de fotodegradação e degradação por íons. ...	38
Figura 6 Preparação das amostras e inserção das mesmas na caixa de fotodegradação.	40
Figura 7 Espectrofotômetro de Infravermelho (a) com ATR acoplado (b) utilizando amostras liofilizadas (c).....	42
Figura 8 Cinética de degradação com amostras na câmara de fotodegradação e remoção a cada 3 horas num período de 48 horas.	44
Figura 9 Centrífuga Excelsa® II Modelo 206-BL.	47
Figura 10 Cestas giratórias (amarelas) com suporte para tubo (controle). ...	48
Figura 11 Tubo de Falcon de 50mL com furos na parte inferior para a retirada da água.	49
Figura 12 Amostras de solo com e sem hidrogel para posterior centrifugação.	50
Figura 13 Posicionamento dos tubos na centrífuga para centrifugação.....	51
Figura 14 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Alumínio.	54
Figura 15 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Cálcio.	55

Figura 16 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Ferro.....	56
Figura 17 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Fósforo.....	57
Figura 18 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Nitrogênio.....	58
Figura 19 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Potássio.....	59
Figura 20 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliacrilamida não degradada (a), sem íon - Controle (b), com solução de cálcio (c), solução de Ferro (d), solução de Fósforo (e), solução de Nitrogênio (f) e solução de Potássio (g).....	61
Figura 21 Intumescimento do hidrogel degradado, com e sem presença do íon Nitrogênio e Ferro, exposto a radiação na câmara por períodos diferentes.....	62
Figura 22 Curva de Retenção de água no solo sem hidrogel (SH), com hidrogel não degradado (CH), com hidrogel degradado com solução de Ferro (Fe), com hidrogel degradado com solução de Nitrogênio (N) e seus respectivos ajustes.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise granulométrica do Latossolo Vermelho Escuro Distroférrico	35
Tabela 2	Caracterização química do solo da área experimental nas camadas de 0-20 e 20-40 cm.....	36
Tabela 3	Íons escolhidos para o ensaio e respectivas concentrações no solo	39
Tabela 4	Bandas de absorção características da Poliacrilamida citadas na literatura	53
Tabela 5	Razão de picos em diferentes espectros.....	53
Tabela 6	Parâmetros da análise de regressão referente ao intumescimento do hidrogel degradado, com e sem presença do íon Nitrogênio e Ferro, exposto a radiação na câmara por períodos diferentes	63
Tabela 7	Parâmetros empíricos de van Genuchten ajustados às curvas de retenção além da umidade residual (U_r) e umidade de saturação (U_s) e coeficientes de determinação referentes às amostras de solo sem hidrogel, com hidrogel, hidrogel degradado com presença de Ferro e de Nitrogênio.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CRA	Capacidade de Retenção de água
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cwa	Clima temperado húmido com Inverso seco e Verão quente
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de absorção do Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
MM	Massa Molecular

MO	Matéria Orgânica
nd	Poliacrilamida não degradada
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
ONG's	Organizações Não Governamentais
PAA	Poliacrilamida acrilato
PAM	Poliacrilamida
PET	Polietileno Tereftalato
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Policloreto de Vinilo
TFSA	Terra Fina Seca ao ar
TGA	Análise Termogravimétrica
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivo específico	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	Crise hídrica e agricultura irrigada.....	16
3.2	Poliacrilamida	17
3.3	Hidrogel	19
3.4	Hidroretenção do polímero Poliacrilamida	21
3.5	Benefícios e aplicações do hidrogel.....	24
3.6	Utilização e aplicação de hidrogéis na agricultura.....	26
3.7	Mecanismos de interação com o solo	30
3.8	Toxicidade e degradação da poliacrilamida.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Coleta e caracterização de amostras do solo	35
4.2	Ensaio de Fotodegradação e Degradação por íons do Hidrogel.....	36
4.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.4	Microscopia Eletrônica por varredura (MEV)	43
4.5	Cinética de Degradação	44
4.6	Curva de retenção de água (CRA) no solo com hidrogel.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Degradação do Hidrogel	53
5.2	Cinética de Degradação	61
5.3	Curva de retenção de água (CRA) no solo com hidrogel.....	64
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	66
7	CONCLUSÃO	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional, às mudanças climáticas e à falta de conscientização da população quanto ao uso recursos hídricos, observa-se hoje uma crise de água em escala mundial. A escassez e a falta de tratamento de água representam sérios riscos na agricultura e na indústria, devido à alta demanda hídrica que as mesmas apresentam.

Como forma de melhor aproveitar a água na agricultura e abrandar o problema da escassez, tem-se feito uso de uma classe de materiais poliméricos denominados hidrogéis. Segundo Azevedo (2002), o hidrogel é material constituído por redes poliméricas hidrofílicas química ou fisicamente reticuladas, capazes de absorver e reter grande quantidade de água e/ou fluidos biológicos sem perder sua forma tridimensional (3D).

A utilização desses polímeros hidrorretentores no solo surge como uma alternativa para minimizar os problemas vinculados à deficiência hídrica pós-plantio (DRANSKI et al., 2013). Quando o hidrogel de poliácridamida é hidratado e adicionado ao solo, principalmente na rizosfera, ele libera água aos poucos, aumentando a disponibilidade de água e de nutrientes para as plantas, atuando ainda como condicionador de solo (BERNARDI et al., 2012; CAMARA et al. 2011; CORTÉS et al., 2007), minimizando custos com a prática de replantio, quando o ambiente e a sazonalidade impõem restrições à implantação de irrigação (LECIEJEWSKI, 2009).

Uma vez que a agricultura, por meio da irrigação, consome cerca de 80% de toda água destinada aos múltiplos usos no mundo (KINZLI et al., 2012), a utilização deste polímero se torna interessante quando o hidrogel funciona como um reservatório de água nas proximidades das raízes das plantas, disponibilizando-a conforme a necessidade hídrica do cultivo. Esses polímeros hidrorretentores têm sido usados, inclusive, em culturas perenes dentre as quais no plantio do cafeeiro, com a função de reter e disponibilizar água para as plantas por períodos prolongados.

Entretanto, apesar das propriedades promissoras que os polímeros hidrorretentores apresentam, são necessários estudos para verificar o efeito do tempo de permanência no solo, na absorção da água que será disponibilizada às plantas e nas demais propriedades dos hidrogéis. Quando adicionados ao solo, os polímeros hidrorretentores podem ser degradados devido à presença de microrganismos, altas temperaturas, pH, radiação ultravioleta, substâncias químicas em solução no solo, e, principalmente, os sais provenientes de adubações e calagem (CAULFIELD et al., 2003; SMITH et al, 1997).

A poli(acrilamida) não é tóxica a nenhum tipo de organismo, entretanto é suscetível a diferentes processos degradativos dependendo da natureza do polímero, das impurezas presentes e das condições a que está exposta. Já seus subprodutos originados de sua degradação podem ser prejudiciais à saúde dos seres vivos e ao plantio, pois podem vir a liberar a acrilamida, um provável carcinogênico ao humano em todos os tipos de vias (PASSAUER, 2015).

Portanto, surge a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre os mecanismos de degradação física, química e biológica desse polímero hidrorretentor no solo, a fim de averiguar seu tempo de permanência no solo; sua cinética de absorção de água ao longo do processo de degradação, com a finalidade de conhecer o comportamento desta substância no uso agrícola.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Objetivou-se neste trabalho analisar a influência de diferentes íons na fotodegradação do polímero poli(acrilamida) utilizado para potencializar a retenção de água no solo e, com isso, criar um modelo de fotodegradação do polímero.

2.2 Objetivo específico

- Desenvolver uma metodologia para verificar o efeito da radiação ultravioleta na poliacrilamida empregada na agricultura;
- Determinar o efeito dos íons Cálcio, Fósforo, Potássio, Ferro, Alumínio e Nitrogênio no processo de fotodegradação do hidrogel;
- Calcular a retenção percentual de água pelo hidrogel após a sua degradação por íons ou pelo sol em um Latossolo Vermelho Escuro.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Crise hídrica e agricultura irrigada

Como recurso mais importante para os seres vivos, a água tem sido alvo de debates entre a população, governos, indústrias, comunidade científica e ONG's (Organizações não Governamentais), a fim de encontrar formas alternativas de minimizar problemas que incluem a sua escassez e contaminação (MARTINS, 2015).

Este conjunto de problemas apresenta dimensões no âmbito local, regional, continental e planetário e, para Somlyody e Varis (2006), a complexidade da crise de água, como também seu agravamento, procedem de problemas reais de disponibilidade e de aumento da demanda. Além disso, os mesmos autores ratificam a falta de um processo de gestão, que ainda é setorial, e de resposta sem atitude preditiva a crises e problemas.

Dentre todos, o uso da água, seja para geração de energia elétrica, navegação, irrigação, abastecimento industrial e doméstico, os que têm fins agrícolas são os que demandam os maiores volumes desse recurso natural. Na agricultura, o manejo adequado da água pode redundar em ótimos resultados na produção de alimentos, contudo seu mau uso gera alteração do

meio físico natural. Para tal é necessária uma fiscalização melhor e a gestão do uso desse bem público.

Embora gere elevado consumo de água, a irrigação representa a maneira mais eficiente do aumento da produção de alimentos, mesmo com toda a questão preocupante de restrições à disponibilidade hídrica (GUIMARÃES et al., 2014).

Entretanto, para aumentar a produtividade, economizando água e melhorando o desempenho na irrigação, várias técnicas agrícolas são empregadas como: reúso de água na agricultura, utilização da água residuária ou da chuva na irrigação (CAVALCANTE, 2015; CUBA et al., 2015; MAIMONE; HARDER, 2014; MARTINS; NOGUEIRA, 2015), irrigação sustentável (COELHO et al. 2015) e proteção do solo para diminuir perdas de água por evaporação (PIRES et al. 2015).

Estudos mais recentes evidenciam o uso de polímeros hidrorretentores na zona radicular das plantas, a fim de reduzir a lâmina de irrigação em diferentes plantios (DEMARTELAERE et al., 2009; MARQUES e PINTO, 2013).

3.2 Poliacrilamida

A palavra polímero vem do grego “poli” de muitos e “mero” de unidade de repetição. Sendo assim, o polímero representa uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição unidas por ligação covalente. Essas unidades repetitivas são representadas por uma molécula de monômero, sendo esta a matéria-prima para a produção de um polímero (CANEVAROLO, 2002). De acordo com o autor, os polímeros são divididos em três grandes classes: os plásticos, as borrachas ou elastômeros e as fibras. Essas divisões são definidas de acordo

com o tipo de monômero (estrutura química), do número médio de monômeros por cadeia e do tipo de ligação inter e intramolecular.

Além do mais, os polímeros podem se subdividir conforme sua origem em naturais ou sintéticos. Os naturais são as proteínas, polissacarídeos, resinas, gomas etc., e os sintéticos aqueles produzidos de fontes não renováveis, como o petróleo. Nessa última categoria está incluída a poliacrilamida, objeto de estudo neste trabalho (OLIVEIRA, 2013).

A aparência da poliacrilamida, quando seca, é granular, quebradiça e branca, porém torna-se macia e elástica quando hidratada. As poliacrilamidas são substâncias insolúveis em água, mas possuem capacidade de absorver até mais de cem vezes a sua própria massa em água (AZEVEDO et al., 2002).

A poliacrilamida é formada pelo processo de polimerização por adição e obtida a partir do petróleo, sendo parcialmente hidrolisada, ou seja, apresenta grupos carboxilato agrupados à cadeia polimérica. Conforme Zhu et al. (2007), a presença de grupos carboxílicos aumenta a capacidade de hidrorretenção do polímero em água, como também o volume hidrodinâmico da cadeia (Figura 1). Esse fato está diretamente relacionado à sua capacidade de hidrorretenção.

A poliacrilamida catiônica ou aniônica (polieletrólitos) é produzida pela copolimerização de acrilamidas com monômeros catiônicos ou aniônicos adequados ou por uma das variedades de sequência de reações de pós-polimerização, iniciando com a poliacrilamida homopolímero (MELO, 2013). O percentual de acrilato de sódio copolimerizado na molécula da PAM é expresso como a densidade de cargas negativas, que varia entre 2 a 40% para PAMs disponíveis comercialmente (BARVENIK, 1994). Especificamente, a densidade de cargas é a porcentagem de grupos acrilamida que têm sido substituídos por grupos acrilato de sódio, normalmente denominado porcentagem de hidrólise (GREEN et al., 2000).

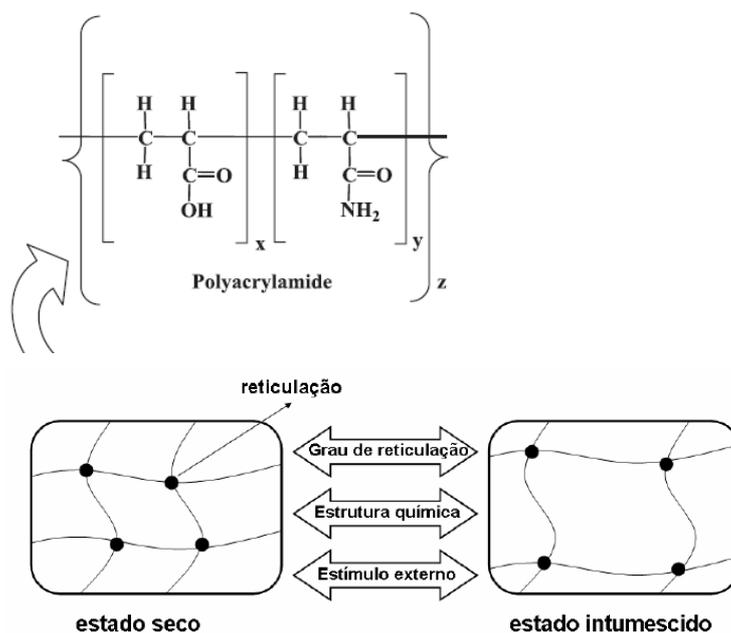


Figura 1 Estrutura molecular da poliacrilamida e retículos de um hidrogel com ligação cruzada no estado seco e intumescido.
Fonte: AOUADA (2009); YANG (2000).

3.3 Hidrogel

O hidrogel, considerado um polímero hidrorretentor, representa um tipo de macromolécula que possui capacidade de absorção de grande volume de água em relação à sua massa seca. Os polímeros hidrorretentores são produtos naturais (biopolímeros) ou sintéticos (derivados do petróleo), que são valorizados por sua capacidade de absorver e armazenar água (MORAES, 2001).

Por sua vez, a maioria dos hidrogéis sintéticos apresenta excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas, destacando as propenamidas (Poliacrilamida ou PAM) e os co-polímeros propenamida-propenoato (poliacrilamida acrilato ou PAA), com uso na indústria como floculantes, em fraldas descartáveis e também como artigos sanitários residuais (COTTHEM, 1998).

Entretanto, eles não apresentam, na maioria das vezes, biocompatibilidade, o que diminui o campo de aplicação desses materiais, principalmente nas áreas biomédicas (KIRITOHI; ISHIHARA, 2004). Da mesma forma, por se basear em materiais sintéticos, como o poliestireno, não são biodegradáveis, podendo gerar resíduos no solo e provocar salinização do meio (MENDONÇA et al., 2013).

Os hidrogéis são constituídos, estruturalmente, por uma ou mais redes poliméricas tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes (reticulações) ou interações físicas (OVIEDO et al., 2008). Por essas características, possuem alta hidroflicidade, que é controlada pela natureza dos grupamentos presentes em suas cadeias, como: -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H. Possuem também insolubilidade em meio aquoso, afetada diretamente pelo grau de reticulação de suas cadeias formadoras dos hidrogéis. Além do mais, segundo Peppas et al. (2000), as redes poliméricas dos hidrogéis podem ser formadas por um (homopolímero) ou mais tipos de monômeros (copolímero). Esses polímeros podem ser classificados de acordo com a natureza química dos grupamentos lateralmente ligados à cadeia polimérica, sendo neutros ou iônicos.

De acordo com VILJOEN (1997), os polímeros hidrorretentores podem apresentar copolímeros constituídos por ligações cruzadas de ácido acrílico e acrilamida, que são neutralizados com sal de potássio, gerando um pH neutro. O grupo carboxílico ao longo da cadeia do polímero facilita a absorção de água, embora as ligações cruzadas presentes na cadeia evitem sua completa solubilização (Figura 2).

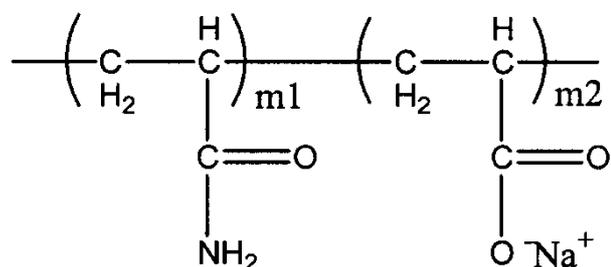


Figura 2 Copolímero de acrilamida.

Os hidrogéis obtidos por reticulações químicas são conhecidos como do tipo químico ou permanente pois, uma vez obtidas, as redes não poderão mais ser dissolvidas. Por outro lado, os hidrogéis temporários ou físicos são formados por interações físicas (forças de van der Waals e ligações de hidrogênio) e suas redes podem ser dissolvidas por um determinado estímulo externo, por exemplo, mudança de pH, temperatura e solução salina (AOUADA, 2009).

3.4 Hidroretenção do polímero Poliacrilamida

Segundo Barvenik (1994), o polímero hidrorretentor mais empregado em fins agrícolas e industriais atualmente é a poliacrilamida (PAM), que apresenta peso molecular elevado. Além disso, é capaz de sofrer grandes alterações de volume sob a influência da composição do solvente e da temperatura (MOLLOY et al., 2000).

Existem centenas de formulações específicas de PAM, de acordo com o comprimento da cadeia do polímero e o número e tipo de substituições de grupos funcionais ao longo da cadeia (MELO, 2013). Duas formas de poliacrilamida são comercialmente disponíveis: de cadeia linear, solúvel em água, e a reticulada que não é solúvel, mas é capaz de absorver grande quantidade de água (HOLLIMAN et al., 2005).

A expansão volumétrica do hidrogel quando hidratado ocorre devido à absorção de soluções aquosas através da sua superfície porosa por ligações

cruzadas entre as cadeias principais (YASUDA, 2012) fazendo com que a água fique presa em sua estrutura. De acordo com Mendonça (2013), quando o hidrogel seco é colocado no ambiente aquoso, as moléculas de água começam a se difundir para o interior do material. As cadeias poliméricas formadoras sofrem interação com o meio, provocando uma expansão da mesma, aumentando a distância entre seus retículos e o volume entre as cadeias (Figura 1).

À medida que a água penetra na estrutura do hidrogel, a mesma começa a interagir com os sítios hidrofílicos do polímero, que se expandem, reduzindo a força das interações hidrofóbicas; ao mesmo tempo a água, já no interior do hidrogel, irá dissociar o par iônico formado entre o polímero e o íon potássio, ficando ele livre para se difundir do interior do gel para o meio externo. Marques e Pinto (2013) retratam que o polímero, quando imerso em meio aquoso, chega a absorver de 100 a 250 g de água por grama de produto e aumenta seu tamanho em até 100 vezes.

O mecanismo de absorção é, primariamente, por osmose (MARCONATO, 2002). Em seguida, a força osmótica que auxilia a condução do solvente para o interior do hidrogel é contrabalanceada por uma força elástica retrativa, gerada pela mudança conformacional das cadeias poliméricas. Após essas duas forças se contrabalancearem, o hidrogel atingirá o seu estado de equilíbrio de intumescimento (FLORY; REHNER, 1943).

A capacidade de hidretenção, ou o grau de intumescimento, é uma informação importante para várias aplicações dos hidrogéis, sendo alterada por diversos fatores associados à natureza do polímero, como a concentração do monômero acrilamida (TANG et al., 2007), metilcelulose (AOUADA et al., 2009), variação de pH (SADEGHI; HOSSEINZADEH, 2008), concentração iônica (LIU et al., 2007) e associados a questões ambientais como temperatura, radiação solar total, composição química e microbiológica do solo etc.

O grau de intumescimento mede a capacidade do polímero em absorver água, sendo definido como a razão entre a massa do hidrogel, intumescido, em equilíbrio e a massa do hidrogel seco (JIN et al., 2007). Esse grau pode diminuir com o aumento da densidade de ligações cruzadas e, por consequência, ocorre a diminuição da elasticidade da rede polimérica tridimensional e dos espaços vazios que poderiam ser ocupados pela água (AOUADA et al., 2008).

A presença de sais pode afetar seu intumescimento, (CHANG et al., 2013). Estudos pelos autores comprovam a diferença de retenção, com o mesmo volume de água, de um hidrogel intumescido com água destilada e um hidrogel intumescido em solução de NaCl a 0,1 M. Tal resultado é ilustrado pela Figura 3.

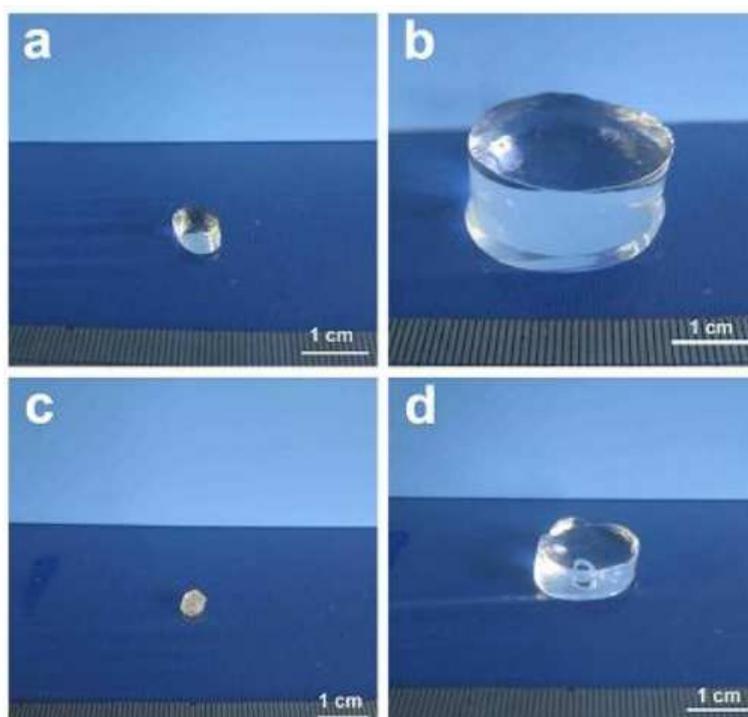


Figura 3 Hidrogel a) original e sintetizado; b) intumescido em água destilada; c) seco e d) intumescido em NaCl por uma semana.

Fonte CHANG et al. (2010).

3.5 Benefícios e aplicações do hidrogel

A poliacrilamida (PAM) é um dos hidrogéis mais eficientes na retenção e disponibilização de água no solo para cultivos agrícolas, reduzindo as perdas por percolação e lixiviação de nutrientes, o que melhora a aeração e drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea das plantas. Utilizada como condicionante de solos, eleva a umidade do solo em regiões com déficit pluvial. Possui menor custo financeiro em relação a outros polímeros como os biopolímeros, por exemplo (BUSSCHER et al., 2009; SEPASKHAH; SHAHABIZAD, 2010), além de ser um dos mais importantes polímeros comerciais para fins agrícolas, com pesquisas mais avançadas iniciadas nas últimas duas décadas (CARVALHO et al., 2013).

Devido à sua versatilidade e vantagens tecnológicas sobre outros materiais poliméricos, os hidrogéis têm sido aplicados em diferentes setores industriais, inclusive na produção de petróleo na China (MELO, 2013).

Na década de 80 foram desenvolvidos vários tipos de polímeros sintéticos com diferentes finalidades, alguns recomendados para a utilização agrícola como condicionantes de solo, devido à sua capacidade de melhorar as propriedades físico-químicas do solo. De acordo com Aslam (1990), um condicionador de solo é definido como todo material orgânico, sintético, natural ou quimicamente modificado que, adicionado ao solo, altera favoravelmente suas propriedades físicas e estruturais.

O uso de condicionantes sintéticos tem contribuído para aumentar a capacidade de retenção de água, reduzindo a frequência de irrigação e permitindo a utilização mais efetiva dos recursos do solo e água, contribuindo para melhorar o rendimento das culturas (NIMAH et al. 1983; WANG; BOOGHER, 1987). Além do mais, os benefícios no emprego dos hidrogéis não se limitam, apenas, ao aumento da retenção de água no solo, mas incluem, também, a redução da lixiviação de nutrientes e a melhoria da

capacidade de troca catiônica (CTC), contribuindo para o uso eficiente da água.

De acordo com KLEIN (2013), o polímero em questão tem capacidade de retenção da água do solo com uma tensão superior em relação às partículas naturais do solo. Entretanto, esta tensão é inferior à tensão de sucção pelas raízes das plantas (MARQUES; PINTO, 2013), o que torna possível que a água esteja liberada para as plantas quando necessário (AZEVEDO et al., 2002).

Nesse contexto, as principais vantagens do uso de PAM são decorrentes da possibilidade de síntese industrial com variáveis características da molécula em termos de tipo e densidade de carga e massa molecular (KIM et al., 2009). Além disso, traz benefícios potenciais quando aplicada no solo, em se tratando de estabilidade estrutural e agregação do mesmo, sendo influenciada diretamente por relações complexas entre as propriedades dos polímeros e do solo (DENG et al., 2006).

O monômero de acrilamida é responsável por um vasto grupo de polímeros e copolímeros, os quais vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas. Entre suas aplicações destacam-se: floculante para o tratamento de água potável; retenção de água em solo arenoso; processo de recuperação de carvão e petróleo; produtos de higiene pessoal e cosméticos; separação sólido-líquido na clarificação de águas potáveis e residuais; drenagem de lodo; material têxtil e de impressão; gel de eletroforese; refinarias de açúcar; processamento mineral; floculantes na manufatura de papel e adesivos; cimento usado como barreira contra infiltração de água subterrânea e aplicações biomédicas (GIROTO, 2007; MELO, 2013).

Para avaliar o selamento superficial a partir da taxa de infiltração de água em solos de diferentes composições mineralógicas, Green et al. (2000) aplicaram diferentes quantidades de PAMs, variando a massa molecular e densidades de partículas, e verificaram que as amostras com o polímero promoveram maiores taxas de infiltração em relação ao tratamento controle. Este fato comprova que a eficiência da PAM se altera com as propriedades

físico-químicas dos solos e que o conhecimento dos mecanismos de interação permite selecionar o produto mais eficaz para cada situação específica.

A poliacrilamida aplicada em solos tem relação direta com a preservação e o aumento da agregação do solo e continuidade de poros (CAESAR-TON THAT et al., 2008), estabilização da estrutura superficial do solo (DOU et al., 2012), aumento das taxas de infiltração de água e redução do selamento superficial (SEPASKHAH; SHAHABIZAD, 2010), controle da produção de escoamento superficial e erosão do solo (SZÖGI et al., 2007), redução do tempo de sedimentação de partículas suspensas no escoamento superficial (LENTZ; SOJKA, 1994), redução da resistência à penetração (BUSSCHER et al., 2009), desenvolvimento de comunidades de microorganismos (CAESAR-TON THAT et al., 2008) e melhoria na qualidade da água de escoamento (LENTZ et al., 1998).

3.6 Utilização e aplicação de hidrogéis na agricultura

Apesar do grande consumo de água na agricultura, tecnologias vêm proporcionando consideráveis melhorias com relação às respostas das culturas em regiões que apresentam um maior déficit hídrico (MANTOVANI, 2000).

Diante da crescente preocupação mundial com os recursos hídricos, a adoção de estratégias de manejo que possibilitem economia de água e energia sem redução de produtividade é de vital importância (BONOMO, 1999).

Segundo Azevedo (2014), para cada 2,5 a 4,0 g do hidrogel misturado ao solo, será armazenado um litro de água, sendo aplicadas 1.500 mL dessa solução por cova, no caso de plantio de mudas de café.

Segundo Dusi (2005), os polímeros absorvem água por processo físico e a estocam de forma que as raízes das plantas possam absorvê-la através de seus pêlos radiculares. Em condição de seca, os hidrogéis ajudam a diminuir

o processo de dessecação da raiz e permite às plantas sobreviverem em condições áridas e semi-áridas. O mesmo autor afirma que, pelo processo químico, os polímeros absorvem os nutrientes minerais e orgânicos contidos nos solos, pois a capacidade de troca catiônica (CTC) é muito alta em comparação com a maioria dos solos.

A água é retirada pelo hidrogel tanto por pressão de sucção realizada pelo sistema radicular das plantas, quanto pela evaporação atmosférica, o que acarreta em longo prazo a redução gradual do tamanho do polímero (AZEVEDO, 2000).

Camara (2011) confirma que a planta que tem o hidrogel ao seu alcance necessita de uma quantidade inferior a 50% da irrigação exigida por outra planta sem o produto. Desta forma, diversos autores têm concluído que a adição de pequenas quantidades de PAM (10 a 20 kg ha⁻¹) aplicadas sobre a superfície do solo foi eficaz para a manutenção de alta permeabilidade, na diminuição do escoamento superficial e de níveis de erosão do solo, principalmente quando a PAM foi aplicada com fontes de eletrólitos (MAMEDOV et al., 2007; SEPASKHAH; SHAHABIZAD, 2010; SZÖGI et al., 2007).

Sojka et al. (1998) concluíram que os dois maiores benefícios da aplicação de PAM em solos para a agricultura são o controle da erosão e o aumento das taxas de infiltração. Um estudo preliminar desenvolvido por Lentz e Sojka (1994) indicou que o uso de PAM em campo não apenas reduziu a perda de solo como também permitiu a redução de perdas de nutrientes pelo escoamento em sulcos.

Segundo Oliveira et al. (2004), no Brasil, alguns polímeros sintéticos hidrorretentores tem sido utilizados na produção de frutas, hortaliças, mudas de diversas espécies, bem como na formação de gramados em jardins, campos de futebol e de golfe. Pesquisa feita pelos mesmos autores, avaliando a influência da concentração de um polímero hidrorretentor (0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 dag kg⁻¹) na retenção de água de dois tipos de solo, um com textura arenosa e outro com argila, concluíram que a retenção de água

foi maior à medida que se aumentou a concentração do polímero na mistura, sendo que a concentração de 0,20 dag kg⁻¹ aumentou em 123 e 135% a disponibilidade de água no solo arenoso e solo argiloso, respectivamente.

Mendonça et al. (2013) testaram diferentes concentrações de hidrogel em Latossolo Vermelho distrófico (em vasos) e obtiveram aumento na capacidade de armazenamento de água. O tratamento de 4g por vaso (8L) aumentou em 12% a capacidade de armazenamento da água no solo em relação à testemunha, enquanto que, aplicando o dobro do produto (8g por vaso), o acréscimo em relação ao controle foi de 13%.

Conforme Lopes et al. (2010), a viabilidade do emprego de hidrogel nas covas de plantio de um solo argiloso, considerando-se que solos argilosos têm maiores forças de retenção, implica em maior esforço da planta para a absorção de água, em que o uso de hidrogel torna-se interessante.

Abedi-Koupai et al. (2008) avaliaram o efeito de hidrogéis PR3005A e Tarawat A100 nas proporções de 2, 4, 6 e 8 g de hidrogel por kg de solo, em solos arenosos, argilosos e barrocos sobre as curvas de retenção de água modeladas segundo cálculos computacionais. Os autores observaram um aumento nas propriedades de retenção de água no solo e as melhores condições foram obtidas ao utilizar 8 g kg⁻¹ de hidrogel. Espera-se que uma quantidade superior a 8 g kg⁻¹ trará resultados ainda mais satisfatórios.

Em relação à retenção de água no solo, muitos estudos comprovam o efeito de polímero hidrorretentor como armazenador de água no solo (SAIDRAHMAN; ISKANDARK, 1998; VARENNES et al.,1997). Oliveira et al. (2004) observaram que o uso do polímero hidrorretentor contribuiu para aumentar a retenção de água nos solos de texturas franco-argilo-arenosa e argilosa, até o potencial matricial de -1,0 MPa sendo que à medida em que aumentou a concentração do polímero nos solos, ocorreu maior retenção de água, principalmente nos potenciais matriciais mais elevados.

Buzetto et al. (2002) estudaram o efeito do polímero de acrilamida (Stockosorb) sobre a sobrevivência e crescimento de mudas de *Eucalyptus*

urophylla em pós-plantio, utilizando uma mistura de solo de cova com doses de 2 e 4 g de polímero seco e 0,4 e 0,8 L de solução pré-hidratada, verificando que a taxa de sobrevivência foi maior quando se utilizou a dose de 0,8 L da solução pré-hidratada. Quanto ao crescimento das plantas, observaram que não houve influência do polímero dentro do período de tempo estudado (nove meses após o plantio).

A necessidade do setor cafeeiro em aumentar a eficiência produtiva e reduzir custos de produção para uma maior competitividade tem exigido o desenvolvimento de novas tecnologias. Em regiões de menor precipitação pluvial a irrigação quase sempre se faz necessária por ocasião do plantio definitivo no campo e pode constituir-se também em garantia de colheitas regulares (FERNANDES et al., 2000). Contudo, a irrigação do cafeeiro nem sempre é uma prática viável, seja pelo custo financeiro ou mesmo pela escassez de água em quantidade suficiente.

Vários estudos recentes comprovam a eficiência da utilização desse polímero hidrorretentor incorporado ao substrato no plantio de café como condicionante, ou seja faz o equilíbrio necessário entre nutrientes, minerais e futuros agroquímicos utilizados. (MARQUES et al., 2013; MOREIRA et al., 2010).

Além da cafeicultura, os polímeros hidrorretentores estão sendo aplicados em larga escala em projetos paisagísticos, gramados esportivos, fruticultura, reflorestamento, plantio de lavouras e viveiro de mudas (CRUZ, 2010).

Estudando a eficiência do hidrogel no fornecimento de água para o cafeeiro (*Coffea arabica L*) cultivar Tupi, Azevedo (2000) constatou que o efeito do polímero foi significativo, podendo-se afirmar que a presença do hidrogel no substrato permite ampliar os intervalos entre irrigações, sem comprometer o crescimento da planta por déficit de água.

Com o objetivo de avaliar os efeitos da adição de polímero hidrorretentor no desenvolvimento de mudas de cafeeiro (cultivar Acaíá Cerrado, MG1474) em tubetes de 120 mL, Vallone et al. (2004) conduziram

um experimento com polímero hidrorretentor na dose 10 kg m^{-3} de substrato, utilizando a cultivar Acaiá Cerrado, MG-1474. Os autores concluíram que a incorporação do polímero, na dose estudada, aumenta o tempo necessário para a formação de mudas de cafeeiro e prejudica o desenvolvimento delas, não sendo, portanto, indicado para essa atividade.

Azevedo et al. (2005), com o objetivo de verificar a eficiência do polímero agrícola no suprimento de água para o cafeeiro (*Coffea arabica* L. cv. Tupi), trabalharam com mudas sob déficit hídrico induzido por diferentes turnos de rega (10, 20, 30 e 40 dias) e com diferentes níveis de polímero agrícola previamente hidratado (0, 15, 30 e 45% do peso do substrato), concluindo que a taxa de acúmulo de matéria seca da parte aérea do vegetal aumentou com a adição de polímero no substrato.

3.7 Mecanismos de interação com o solo

Os principais mecanismos de interação entre os polímeros e as superfícies de argila do solo são as atrações Coulombianas (neutralização de cargas); ligações de hidrogênio; interação íon-dipolo e interação de van der Waals (THENG, 1979; DENG et al., 2006; KIM et al., 2009). A adsorção da PAM às partículas do solo depende das características de ambos. De acordo com Seybold (1994), a textura, tipo de argila, quantidade de matéria orgânica, tipo de íons presentes na solução são características dos solos que afetam a adsorção de PAM.

Já a massa molecular, o tipo e a densidade de cargas são as principais propriedades da poliacrilamida envolvidas neste processo. A diferença de massa molecular e o tipo iônico de PAM levam a vários mecanismos de ligação entre suas moléculas e a superfície coloidal do solo (THENG, 1982).

Avaliando o efeito de diferentes tipos iônicos, massa molecular (MM) e concentrações de PAMs sobre a micromorfologia da Caulinita (pontes de polímero), Kim et al. (2009) concluíram que a MM teve maior impacto na formação estrutural do mineral que o tipo de carga. Segundo os autores,

hidrogéis com maiores MM, possuem um maior teor de ácidos carboxílicos resultando numa interação maior entre o polímero e a superfície da Caulinita, ou seja, solo rico em argila, levando à floculação do sistema.

3.8 Toxicidade e degradação da poliacrilamida

Segundo revisão de Azevedo et al. (2002), quando a poliacrilamida é aplicada ao solo, sofre degradação ou dissociação por ação do cultivo, dos raios ultravioletas do sol e um contínuo fracionamento, que gira em torno de 10%. No entanto, o crescente aprimoramento das técnicas de síntese, substituições de reagentes e purificações dos hidrogéis tem contribuído para resolver essa situação. Aouada (2009) sugere que a substituição da acrilamida por metilcelulose reduz os possíveis resíduos formados após sua degradação, uma vez que a metilcelulose não possui amidas em sua estrutura. Alternativa proposta seria um hidrogel quimicamente modificado em presença de polissacarídeos, como amido, celulose, quitosana e pectina, o que representaria uma classe de polímeros ambientalmente adequados (ISMAIL et al. 2013; THAKUR; THAKUR, 2014).

A ideia de se utilizar um hidrogel à base de poliacrilamida inicialmente pode parecer intrigante, uma vez que esse hidrogel é formado por monômeros de acrilamida (C_3H_5NO), que por sua vez é severamente neurotóxica e suspeita de ser carcinogênica, podendo ser absorvida por todas as fontes de exposição corporal. Além disso, do ponto de vista ecológico, não tem sido aceito neste campo de aplicação por não ser renovável além de possuir uma baixa biodegradabilidade (PASSAUER, 2015).

A acrilamida tem sido classificada pela Agência de Proteção Ambiental Americana como provável carcinogênico ao humano, fazendo parte do grupo B2 (DAL FARRA, 2010). No Brasil, para o Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2005) o limite de acrilamida para descarte em águas doces de classe 1 é $0,5 \mu g L^{-1}$, de acordo com a resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

No entanto, a poliacrilamida não é tóxica a nenhum tipo de organismo, mas é suscetível a diferentes processos degradativos dependendo da natureza do polímero, das impurezas presentes e das condições a que ela é exposta. Testes de toxicidade da poliacrilamida foram realizados em várias espécies de animais, concluindo pela sua baixa toxicidade quando ingerida.

Segundo Lopes et al. (2010) a degradação do polímero é potencializada pelo nível de fertilidade do solo em função da concentração de sais contidos nos solos. Conforme estudos de Dranski (2013), que aplicaram hidrogel no plantio de pinhão-manso, foram encontrados altos níveis de alumínio evidenciados na análise química do solo o que pode ter contribuído para a rápida degradação do polímero hidrorretentor. Desta maneira, no cenário agrícola, fica claro que com a degradação de poliacrilamida a acrilamida cria um potencial perigoso para o ambiente e para saúde, uma vez que pode ocasionar contaminação de águas superficiais ou subterrâneas.

Yang (2000) estudou a degradação térmica de poliacrilamida na presença de três íons metálicos, Ni (II), Cu (II) e Fe (II), em atmosfera inerte ($N_{2(g)}$), utilizando o analisador termogravimétrico. Os resultados experimentais mostraram que a energia de ativação de poliacrilamida atendeu à seguinte ordem quanto à adsorção dos íons: Ni > Fe > Cu.

Holliman et al. (2003), estudando a degradação de géis de poliacrilamida no solo, observaram, a partir de análise química, física e biológica, que houve liberação $11 \mu\text{g L}^{-1}$ do monômero acrilamida e $285 \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido acrílico. Já com o aumento da temperatura para 35°C a poliacrilamida degradada liberou $144 \mu\text{g L}^{-1}$ de acrilamida e $453 \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido acrílico. Além do mais, os autores observaram que, sob condições naturais no solo (de temperatura e pressão), a quantidade liberada de acrilamida respeita o limite potencialmente tóxico, entretanto levanta dúvidas a respeito de contaminação de solo em longo prazo, uma vez que o polímero, no período de um cultivo, será adicionado no solo de tempos em tempos. Além disso, foi comprovada a diminuição acentuada de sua

capacidade de retenção de água no prazo de 18 meses, o que levanta questões sobre a sua eficácia.

Da mesma forma, segundo Aouada (2009), a degradação do polímero pode ser acelerada ao colocar o mesmo em contato com soluções contendo sais de Cálcio, Magnésio e Ferro e também em solos adubados anualmente com fertilizantes. Essa degradação acontece sem problemas relacionados à toxicidade residual.

Um grande fator a ser colocado em questão é que as reações de degradação são geralmente irreversíveis e alteram as propriedades físicas e químicas do polímero (GIROTO, 2007).

Souza et al. (2006) avaliaram o comportamento de quatro espécies florestais em campo, submetidas a diferentes adubações orgânicas e minerais com adição de hidrogel, não obtendo efeitos positivos já que, quando o polímero não estava presente no plantio, o desempenho das mudas foi superior. Esse fato é explicado na literatura, pois o hidrogel pode sofrer degradações em função da presença de fertilizantes (SITA et al., 2005).

Molloy et al. (2000), estudando os efeitos da temperatura e da salinidade sobre géis de poliacrilamida, observaram que, em todas as soluções salinas, os géis de poliacrilamida perderam água com diminuição de volume à medida que a temperatura aumentou, sendo esse efeito mais pronunciado na solução de alta salinidade (35 ppm). Em contrapartida, os géis de poliacrilamida permaneceram nos experimentos sem sinais visíveis de degradação.

Há poucos relatos da degradação da PAM por microorganismos, porém novas pesquisas indicaram que microrganismos podem utilizar a PAM como fonte de nitrogênio (WEN et al., 2010).

A estabilidade de poliacrilamidas em escala laboratorial, sob condições térmicas e de irradiação fluorescente e ultravioleta (UV), num período de 10 dias, foi estudada por Caulfield et al. (2003). Os estudos revelaram que a PAM se manteve estável à temperatura ambiente e após exposição contínua à luz fluorescente. Além disso, nenhuma quantidade de

acrilamida foi detectada, após tratamento térmico a 95 °C. Os experimentos mostraram que, sob radiação ultravioleta, a poliacrilamida libera apenas 50 ppm de monômero por unidade polimérica repetitiva, o que é pequeno o suficiente para concluir que a poliacrilamida se degrada sob essas condições de irradiação, concluindo portanto como uma cisão aleatória das cadeias, ou seja, fragmentos de poliacrilamida. Esses resultados corroboram com uma pequena queda na viscosidade dos materiais.

Os possíveis mecanismos de hidrólises, degradações da PAM e PAM gelificadas foram propostos por Caulfield et al. (2003), sendo representados pela Figura 4.

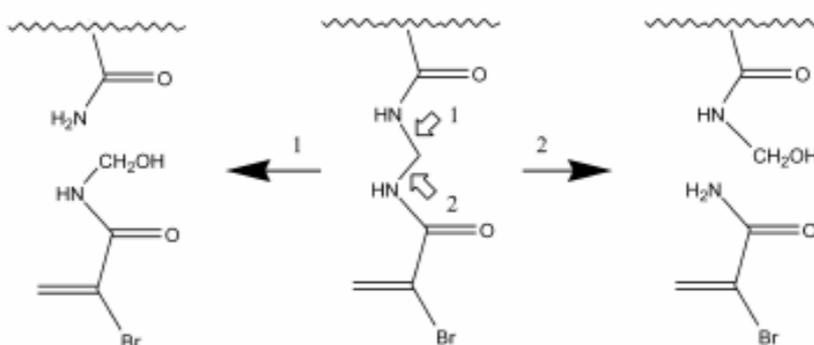


Figura 4 Possível mecanismo de degradação de hidrogéis de poliacrilamida. FONTE: AOUADA (2009).

Smith et al. (1996), estudando a degradação de um agente espessante de poliacrilamida (PATA) sob várias condições de temperatura e luz artificial, observaram que a poliacrilamida pode gerar acrilamida devido à degradação térmica e à fotodegradação.

Devido à falta de resultados concretos sobre a fotodegradação e a degradação por íons da poliacrilamida no solo, faz-se necessário um estudo que defina os resultados deste processo de deteriorização do polímero no solo, sendo tóxico ou não, e suas conseqüências (tóxico ou não) no meio ambiente e na saúde dos seres vivos em geral.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e caracterização de amostras do solo

Para a realização deste estudo foi utilizado material de solo de uma área experimental localizada no campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA) atualmente cultivado com café cv. Topázio MG 1190. O solo da área foi classificado como Latossolo Vermelho Escuro Distroférico, de textura argilosa (EMBRAPA, 2006) e a análise granulométrica da camada amostrada está apresentada na Tabela 1. A área experimental está situada a 910 m de altitude, nas coordenadas 21° 14' 06" de latitude Sul e 45° de longitude Oeste. O clima foi classificado como Cwa, segundo a classificação de Köpper, temperado com inverno seco e verão chuvoso.

Tabela 1 Análise granulométrica do Latossolo Vermelho Escuro Distroférico

Profundidade (cm)	Análise Textural		
	Areia (dag kg ⁻¹)	Silte (dag kg ⁻¹)	Argila (dag kg ⁻¹)
0-20	44	9	47

Como se trata de uma área experimental, as amostragens do solo em estudo foram realizadas nas entre linhas do plantio de forma casualizada a fim de caracterizar uma média de toda a porção do solo. Sendo assim, com a ajuda de um trado holandês e uma enxada, foram coletadas amostras compostas deformadas de solo, nas camadas de 0-20cm e de 20-40cm, que em seguida foram misturadas, secas ao ar (TFSA), destorroadas e passadas em peneiras de 2,0 mm. As amostras foram condicionadas em sacos plásticos para serem posteriormente analisadas.

A montagem e execução do ensaio de fotodegradação e degradação da poliacrilamida por íons presentes no solo foram realizadas nos Laboratórios de Engenharia Ambiental e Sanitária e de Engenharia de Materiais

pertencentes ao Departamento de Engenharia da UFLA. As caracterizações da degradação e retenção de água da poliacrilamida foram realizadas no Laboratório de Química da UFLA, Laboratório da EMBRAPA CNPDIA (São Carlos) e EMBRAPA CNPAT (Fortaleza).

As análises do grau de retenção de água e cinética de degradação foram feitas no Laboratório de Águas Residuárias e Reúso de Água da UFLA.

4.2 Ensaio de Fotodegradação e Degradação por íons do Hidrogel

Com a finalidade de se avaliar a degradação do hidrogel por íons e pela ação da radiação UV, inicialmente fez-se a caracterização química material de solo coletado, na qual foi observada a predominância dos íons Ca, P, K, Fe, Al e N (Tabela 2), provavelmente em função das adubações correntes do cafeeiro e à classe de solo característica. A partir da caracterização química, foi possível determinar os íons mais abundantes presentes no solo e que pudessem ser os responsáveis por influenciar na aceleração ou retardamento do processo de degradação do polímero.

Tabela 2 Caracterização química do solo da área experimental nas camadas de 0-20 e 20-40 cm

Características	Período (outubro/2015)	
	0-20	20-40
pH (H ₂ O)	5,0	4,60
P-rem (mg L ⁻¹)	25,07	16,51
P ⁻³ (mg dm ⁻³)	4,48	1,42
K ⁺ (mg dm ⁻³)	104,00	48,00
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	1,50	0,50
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,50	0,20
N (g kg ⁻¹)	1,1	1,1
V (%)	39,56	15,85
m (%)	8,11	37,86
MO (dag kg ⁻¹)	2,11	1,29
Zn (mg dm ⁻³)	2,89	0,68
Al ⁺³ (cmolc dm ⁻³)	0,20	0,50

T (cmolc dm ⁻³)	5,73	5,19
Fe (mg dm ⁻³)	102,74	93,50
Mn (mg dm ⁻³)	22,85	10,51
Cu (mg dm ⁻³)	4,14	3,18
B (mg dm ⁻³)	0,31	0,45
S (mg dm ⁻³)	35,58	60,72

A fim de quantificar a degradação do hidrogel pela presença dos íons, inicialmente foi necessário verificar qual destes íons tem maior ligação com o rompimento da cadeia do polímero. Para isso, foi realizado um ensaio de fotodegradação no intuito de verificar o efeito da cinética de cada um deles com a poliacrilamida, quando misturado, em solução. Desta maneira foi possível observar qual íon, separadamente, favorece a degradação do hidrogel com o passar do tempo.

Esse ensaio foi realizado em um sistema fechado com ventilação e exaustão adequadas por coolers de computador e com fonte de luz UV (40 W). A montagem da câmara de degradação se torna uma forma econômica e de baixo custo de manutenção para ensaios de fotodegradação, conforme recomendações apresentadas por Azevedo Filho (2008).

A caixa de fotodegradação foi construída com madeira, toda revestida interiormente por um material de alumínio, montada e testada na Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM) e no Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária da UFLA (Figura 5). As dimensões da câmara foram de 1,20 m de comprimento, 0,60 m de largura e 0,45 m de altura. As medidas foram adotadas de acordo com o comprimento das lâmpadas (0,6 m cada uma), a distância entre elas e a distância entre a amostra e as lâmpadas. Internamente foram instaladas duas lâmpadas UVA (comprimento de onda 320 a 400 nm) e uma lâmpada branca (fluorescente) na parte superior para simular a iluminação emitida pelo sol. Ressaltando que, com uma superfície refletora, o espalhamento de radiação é contínuo e homogêneo em toda caixa, além de ser pouco susceptível à corrosão e não influencia nos processos de degradação (SARON et al., 2000).

Desta maneira o hidrogel foi fototratado por irradiação na região do ultravioleta (320 a 400 nm) por um período de 2 dias. Para monitorar a temperatura de dentro da caixa foi utilizado um termo higrômetro de precisão com intuito de não permitir que a amostra sofresse degradação térmica, o que não é o objetivo desse estudo.



Figura 5 Montagem da câmara de fotodegradação e degradação por íons.

O hidrogel utilizado neste estudo, fornecido por um fabricante de polímeros para agricultura, foi um copolímero da poliacrilamida, chamado de copolímero de Acrilamida e Acrilato de Potássio. Mais conhecida como poliacrilamida super absorvente, possui tamanho de partícula entre 0,5 a 3,0

mm chegando a absorver 300 g de água deionizada com apenas 1,0 g do hidrogel.

As amostras de poliacrilamida deste ensaio consistiram em uma mistura do polímero da poliacrilamida mais uma solução preparada com água deionizada e sais dos íons predominantes. As soluções dos íons possuíram concentrações semelhantes às concentrações dos íons no solo em questão, de forma a se aproximar do que é observado em situações reais. Desse modo, os íons foram previamente preparados pelos sais nas concentrações apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Íons escolhidos para o ensaio e respectivas concentrações no solo

Elemento	Sal	Íon	Concentração
Cálcio	Cloreto de Cálcio	Ca^{+2}	$1,50 \text{ cmolc dm}^{-3}$
Nitrogênio	Uréia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$1,1 \text{ kg g}^{-1}$
Fósforo	Fosfato de Potássio Monobásico	PO_4^{-3}	$4,48 \text{ mg dm}^{-3}$
Potássio	Cloreto de Potássio	K^+	104 mg dm^{-3}
Ferro	Cloreto de Ferro III	Fe^{+3}	$102,74 \text{ mg dm}^{-3}$
Alumínio	Alúmen de Potássio	Al^{+3}	$0,20 \text{ cmolc dm}^{-3}$

As amostras foram preparadas em beakers de 250 mL, sendo a mistura do gel/solução para cada amostra obtida empregando 2,0 g de poliacrilamida seca em adição de 50 mL de solução. Conforme Bortolin et al. (2012), a poliacrilamida reduz drasticamente de tamanho quando o meio de intumescimento for variado de água para solução de água destilada contendo íons. Como com 1,0 g de poliacrilamida conseguem-se reter até 300 mL de água deionizada e como foi utilizada uma água preparada com sal, não se pode definir o seu grau máximo de retenção e, conseqüentemente, foi utilizado um volume de solução menor. De toda forma, não foi utilizado o hidrogel no seu máximo poder de retenção, uma vez que, após a degradação, o mesmo libera muita quantidade de água, dificultando a sua secagem para análises posteriores.

Essas amostragens foram repetidas duas vezes (duplicatas), contendo 6 íons tratados separadamente mais um controle, que consiste em gel mais água deionizada, totalizando, portanto, 14 amostras para análise de retenção

de água. Todas as amostras foram tampadas com filme plástico de modo a não ter perda de material após sua degradação, além de se evitar que a água evapore e danifique a parte elétrica da caixa.

Em seguida, as amostras foram colocadas na caixa de fotodegradação com período para a análise de 2 dias de inserção na câmara (Figura 6).



Figura 6 Preparação das amostras e inserção das mesmas na caixa de fotodegradação.

Dentro da caixa de fotodegradação a lâmpada de radiação ultravioleta (comprimento de onda de 320 a 400 nm) fica na parte superior da mesma e simula uma possível fotodegradação do polímero. É sabido que na caixa de fotodegradação as amostras foram expostas à luz UV diretamente e num período contínuo e sem interrupção. Em campo isso não ocorre, uma vez que a intensidade de radiação é diferente, considerando diferentes períodos do ano e regiões distintas, e haverá no máximo 12 h por dia de luz direta no plantio, no caso de um dia ensolarado. Além do mais, como a poliacrilamida pode ser adicionada ao solo até uma profundidade de até 20 cm não estará

submetida à ação direta da radiação solar. Todos esses fatores são levados em consideração e convertidos posteriormente para uma simulação de um plantio no campo, de modo a calcular o período exato, em tempo real, da degradação do hidrogel no solo. O presente projeto consistiu em um modelo de degradação da poliacrilamida.

No intervalo de 48 horas de inserção na câmara, as amostras sofreram radiação contínua devido à ação das lâmpadas e, a partir do termohigrômetro, identificou-se uma temperatura variando de 21,5 a 34,1°C, e umidade entre 65 a 67%.

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

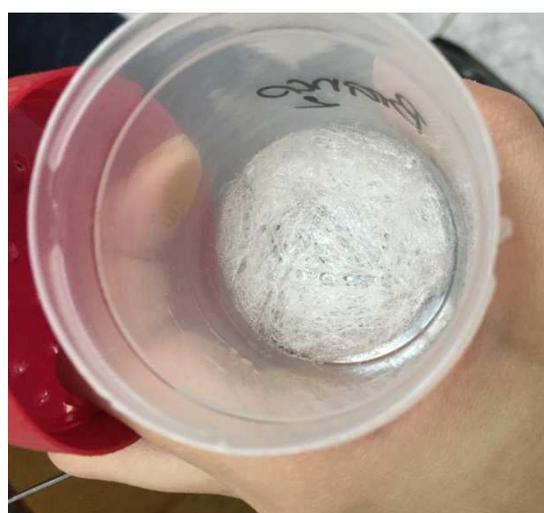
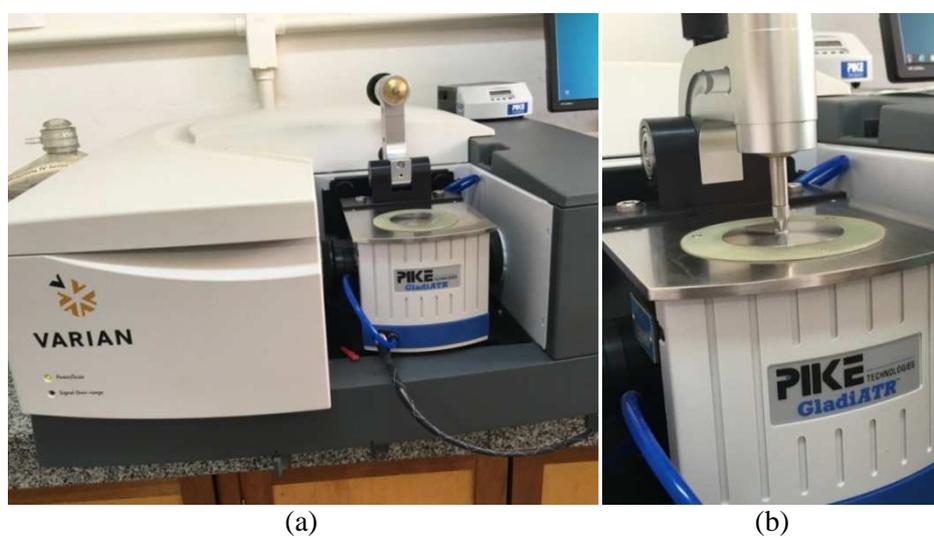
Para caracterizar a degradação do hidrogel utilizou-se a técnica espectroscopia de absorção do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta análise permitiu investigar a composição química do polímero degradado sendo que na região do infravermelho foi possível determinar a presença de grupos químicos em diversas amostras (FORATO et al., 2010).

Os hidrogéis intumescidos (em equilíbrio) foram congelados a -80 °C e posteriormente liofilizados. A liofilização foi feita em duplicatas foram liofilizadas num período de 4 dias, utilizando em um Liofilizador Edwards Alto Vácuo modelo L4KR, sendo as amostras acondicionadas em potes plásticos com tampas contendo pequenos furos, de forma com que a água pudesse ser liberada em forma de vapor após a sublimação.

Após a liofilização, os hidrogéis estavam prontos para a análise no espectrômetro. A energia absorvida se encontra na região do infravermelho (IV) no espectro eletromagnético, ou seja, no intervalo de todas as possíveis frequências da radiação eletromagnética da amostra. Portanto, os espectros na região do infravermelho (IV) para a poliacrilamida foram obtidos em espectrômetro Varian FT-IR 660-IR, equipado com acessório Pike GladiATR. Os espectros de absorção foram analisados na faixa de 4000 a

400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} (AOUADA et al., 2008) com número de 128 scans. Pequena quantidade da amostra liofilizada (0,025 mg aproximadamente) foram prensados em alta pressão no ATR conforme explica Singh e Chauhan (2007) (Figura 7).

Além das amostras degradadas de mistura gel/solução foram também realizadas análise da mistura gel/solução não degradada para fins comparativos.



(c)

Figura 7 Espectrofotômetro de Infravermelho (a) com ATR acoplado (b) utilizando amostras liofilizadas (c).

Para o tratamento dos dados espectrais, foram analisados os gráficos gerados, os quais foram refeitos ao programa Origin®8. Dentre as duplicatas de cada amostra escolheu-se, para uma maior representatividade, o gráfico com menos ruídos e mais picos. No caso de haver muitos ruídos em ambas, utilizou-se uma configuração no programa para suavizar a curva e tirar o excesso de ruído, com cuidado, para não eliminar os picos.

4.4 Microscopia Eletrônica por varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem a capacidade de produzir imagens de alta definição da superfície de uma amostra. Com a aparência tridimensional, devido à maneira com que as imagens são geradas, é possível avaliar a estrutura superficial da amostra.

Com o intuito de verificar se a microestrutura do polímero hidrorretentor foi alterada após a degradação por íons e a fotodegradação, utilizou-se do microscópio eletrônico para a produção de imagens das amostras.

Para efetuar as análises das propriedades morfológicas da superfície dos hidrogéis de poliacrilamida com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram usadas ainda liofilizadas. Os hidrogéis foram depositados na amostra e recobertos com uma fina camada de ouro, permitindo que a superfície se tornasse eletricamente condutora. As micrografias e investigação morfológica dos hidrogéis de PAAm foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan. Todas as imagens foram adquiridas com ampliação de 30, 100 e 500 vezes.

4.5 Cinética de Degradação

Ao finalizar o período da fotodegradação e seguidas as análises de degradação descritas anteriormente, foram selecionados dois íons que mais influenciaram na degradação da poliacrilamida para fazer o ensaio, porém com leituras em períodos menores no interior da câmara de radiação UV, de forma a estabelecer uma curva cinética e verificar o período exato em que se inicia a degradação do polímero. Os íons que tiveram maior influência com a degradação e fotodegradação da poliacrilamida foram escolhidos e assim se repetiu a simulação da câmara com retiradas em períodos menores.

Desta maneira, houve inserção de 3 amostras na câmara para cada tempo estabelecido, contendo 0,5 g de poliacrilamida em 12,5 mL de solução, sendo uma com apenas água destilada e outras duas com solução dos dois sais escolhidos, conforme Figura 8. As amostras foram colocadas na câmara, com remoção de três delas a cada três horas, para construir a curva de intumescimento do hidrogel pelo tempo de exposição à luz solar. Foram observados desde o tempo zero, ou seja, sem inserção na câmara, os tempos de 3 em 3 horas, exceto no período da noite, durante 48 horas. Ao final, foram contados onze períodos, contando com amostras do tempo zero, com 3 amostras retiradas em cada um deles, totalizando 33 amostras.



Figura 8 Cinética de degradação com amostras na câmara de fotodegradação e remoção a cada 3 horas num período de 48 horas.

Para determinar o grau intumescimento, ou seja, a capacidade do polímero em absorver água após a exposição à luz artificial, as amostras degradadas foram liofilizadas juntamente com as amostras não degradadas e, decorridos quatro dias, foi feito ensaio em colunas de provetas de 100 mL, adicionando-se 0,25g da amostra seca em 75 mL de água deionizada (conforme fabricante = 1g hidrogel com 300 mL de água deionizada). Esperou-se cerca de 30 minutos, retirou-se a água que não foi retida com ajuda de uma peneira fina e anotou-se o volume restante.

Dessa forma foi possível mostrar graficamente o intumescimento do polímero, identificando se a sua capacidade de retenção foi alterada com o tempo. Os dados foram colocados em porcentagem de retenção em relação às 75 mL de água deionizada adicionada aos polímeros.

4.6 Curva de retenção de água (CRA) no solo com hidrogel

A curva de retenção de água (CRA) tem sido utilizada como referência para a dinâmica da água no solo (van GENUCHTEN, 1980). Essa curva representa graficamente a relação entre a energia de retenção de água e o conteúdo de água correspondente, o qual é dependente das características intrínsecas de cada solo, resultando da ação conjunta dos atributos do solo, como textura, estrutura, mineralogia e matéria orgânica (Beutler et al., 2002).

Na descrição do comportamento físico-hídrico de solos nessas condições, o modelo de ajuste proposto por van Genuchten (1980) foi adotado e permite relacionar, com alto poder de predição, a energia de retenção e disponibilidade hídrica (Dexter, 2004):

$$U = U_R + (U_S - U_R) \left[\frac{1}{1 + (\alpha \cdot \psi_m)^n} \right]^m \quad (1)$$

A Equação 1 é caracterizada por apresentar duas assíntotas, relacionadas com os conteúdos de água no solo correspondentes à saturação (U_S) e ao conteúdo residual (U_R), e um ponto de inflexão entre os platôs, o qual depende dos atributos do solo, sendo a sua forma e inclinação reguladas por parâmetros empíricos de ajuste do modelo (α , n e m).

Desta forma, foram ajustados modelos para estimar os parâmetros da equação de van Genuchten. A análise da precisão do modelo foi feita considerando-se o coeficiente de determinação (R^2)

A determinação da curva de retenção de água no solo foi feita a partir do método da centrífuga. O método da centrífuga utilizado para obter as propriedades hidráulicas de solos consiste em fazer ensaios de amostras de solo saturadas, submetidas a movimento circular que promove drenagem mais rápida do fluido contido nos poros do solo (Guimarães, 2013).

A Figura 9 apresenta a centrífuga Excelsa[®] II Modelo 206-BL que foi usada para medir a relação entre sucção do solo e o seu teor de água. No Laboratório de Águas Residuárias e Reúso de Água da UFLA, foram realizadas quatro análises de retenção do solo: CRA apenas do solo, solo com hidrogel não degradado, solo com hidrogel degradado em solução de Ferro e solo com hidrogel degradado em solução de Nitrogênio.



Figura 9 Centrífuga Excelsa® II Modelo 206-BL.

A centrífuga usada neste trabalho tem 18 cm de raio, possui uma rotação máxima de 3.500 rpm, e contém 4 cestas giratórias, nas quais são colocadas as amostras de solo.

As cestas giratórias da centrífuga (Figura 10) são móveis, ficam na vertical quando a centrífuga está parada e, à medida que a centrífuga começa a rodar, giram para a posição horizontal.



Figura 10 Cestas giratórias (amarelas) com suporte para tubo (controle).

Foram utilizados 4 tubos de Falcon, representados na Figura 11, de 50 mL e 2,75 cm de diâmetro e com pequenos furos na parte inferior, de forma com que a água pudesse ser retirada com a rotação da centrífuga. Para evitar perda de solo foi colado um filtro de flanela de tecido Morim na região dos furos e o conjunto pesado.

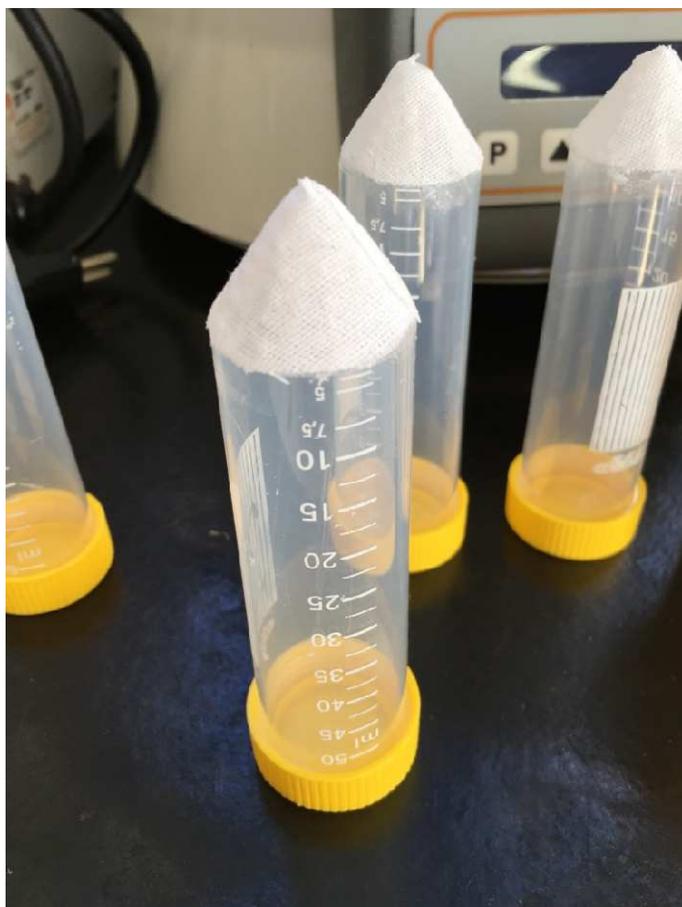


Figura 11 Tubo de Falcon de 50mL com furos na parte inferior para a retirada da água.

Na sequência, foram adicionados 50 g de solo em cada tubo. As amostras com hidrogel foram misturadas ao solo, sendo usadas na proporção utilizada pelos agricultores: 5,6 g de hidrogel para cada 72 kg de solo (referente ao peso da cova que se retira para o plantio da muda). Mantendo essa proporção, foram adicionados 0,38 g de solução de hidrogel com adição das concentrações dos íons, quando necessário, para amostras de solo de 50 g. As amostras de solos foram saturadas a partir de Becker de 250 mL que serviu de meio de saturação, como mostra a Figura 12.

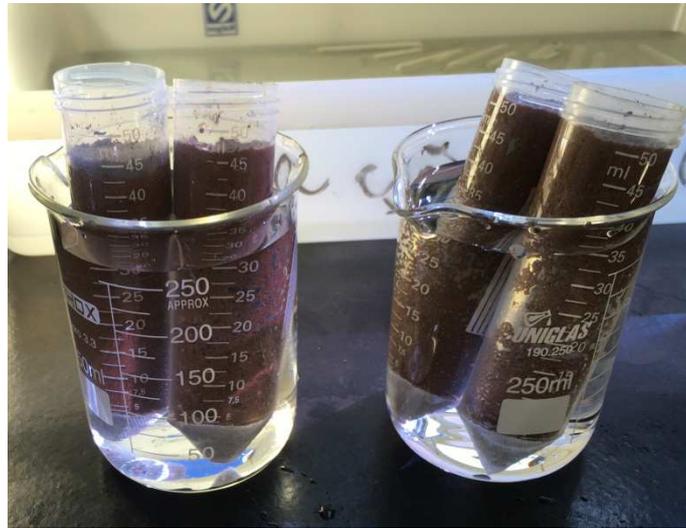


Figura 12 Amostras de solo com e sem hidrogel para posterior centrifugação.

Após a saturação por 12 horas foi adicionado na centrífuga um tubo controle com aproximadamente 0,50 g de algodão na base inserida no suporte da centrífuga (Figura 13), para absorver a água retida do tubo.



Figura 13 Posicionamento dos tubos na centrífuga para centrifugação.

O solo saturado, quando submetido à centrifugação, provocou uma tensão de água no solo decrescente ao longo do eixo de rotação da centrífuga, ou seja, o movimento circular gerou uma aceleração centrípeta e uma força de massa suficiente para vencer as forças capilares e forçar a drenagem do fluido.

Foram aplicadas rotações de 300, 500, 800, 1100, 1300, 1500, 1700, 1900, 2200, 2500 e 2800 rpm com tensões de 10,07; 27,99; 71,66; 135,49; 189,23; 251,94; 323,59; 404,22; 541,94; 699,82 e 877,85 cm, respectivamente. Com centrifugação de 30 minutos para cada rotação determinou-se, por meio de pesagens sucessivas, o conteúdo de umidade remanescente nas amostras de solo.

As pesagens foram feitas com a amostra saturada e a cada rotação. Em todo o processo foi descontado o peso do tubo e do filtro para a determinação da umidade na amostra. Dessa forma, com as sucções e os teores de umidade obtidos em cada pesagem, foi possível plotar a curva de retenção.

A sucção a cada estágio de rotação foi calculada pela Equação 2 proposta por Freitas Júnior e Silva (1984) e a umidade gravimétrica obtida pela pesagem do corpo de prova.

$$h_{\psi} = \frac{1}{6} \omega^2 g^{-1} L (3r_e - L) \quad (2)$$

Sendo:

h_{ψ} – carga de sucção na amostra de solo (cm);

r_e – raio externo da amostra de solo na centrífuga (cm);

L – comprimento da amostra ao longo do eixo da centrífuga ($r_e - r_i$) (cm);

g – aceleração da gravidade (981 cm s^{-2});

ω – velocidade angular (rad s^{-2}).

Ao final, a amostra foi totalmente retirada e seca em estufa a 105°C por 24h para a determinação de sua massa seca. Desse modo, a umidade gravimétrica foi obtida por:

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (3)$$

em que:

U – umidade gravimétrica (g g^{-1});

m_u = massa da amostra úmida (g);

m_s = massa da amostra seca (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degradação do Hidrogel

Para identificar as bandas de absorção características da poliacrilamida nos espectros de infravermelho com a FTIR, foram utilizados resultados de estudos de diferentes autores (Tabela 4) que comprovam a existência de vibrações de Amina, Metileno (cadeia principal) e três tipos de amida.

Tabela 4 Bandas de absorção características da Poliacrilamida citadas na literatura

BANDA - Posição (cm ⁻¹)				Vibração	
Colmán (2013)	Sadicoff et al. (2001)	Almeida Neto et. al (2007)	Chiem et. al (2006)		
3400-3197	3340-3198	3445	-	-NH	Amina
2931-2800	2943	-	1458	-CH ₂	Metileno
1684	1654	1659	1672	-C=O	Amida I
1618	1618	-	1610	-NH ₂	Amida II
1448	1414	1404	1425	-CN	Amida III

Em todos os espectros observaram-se vibrações, em forma de picos, referentes à Amina, Metileno (cadeia principal), Amida I, II e III, porém em comprimentos de onda distintos. Portanto, para fins comparativos foi utilizada a comparação de espectros a partir da razão de picos dos mesmos espectros. Para isso, foram construídas razões de picos entre a Amida III e Amida II em relação ao metileno (Tabela 5), sendo possível comparar a razão de picos em espectros diferentes.

Tabela 5 Razão de picos em diferentes espectros

	ND	Controle	Potássio	Alumínio	Cálcio	Ferro	Nitrogênio	Fósforo
Amida III cm ⁻¹	-12,98	-4,55	-7,29	-19,85	-5,38	-1,79	-19,51	-16,88
Amida II cm ⁻¹	-16,16	-5,19	-9,05	-44,14	-7,79	-3,47	-30,17	-20,82
Metileno cm ⁻¹	-13,16	-4,43	-7,29	-20,71	-3,97	-1,65	-26,39	-16,42
Razão AMIII/metileno	0,99	1,03	1,00	0,96	1,36	1,08	0,74	1,03
Razão AMII/metileno	1,23	1,17	1,24	2,13	1,96	2,10	1,14	1,27

Pela observação da razão de picos nota-se que houve uma diferença grande de valores da poliacrilamida não degradada (ND) com, principalmente, os íons Nitrogênio, Cálcio, Alumínio e Ferro. Tais íons podem representar, com essa grande alteração de razões, uma ligação direta e uma evidência científica que ocorre degradação e quebra de cadeia da poliacrilamida na região da acrilamida.

Para melhor comparação, foram construídos gráficos contendo espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado (nd), degradado sem presença de íons (controle) e degradado com presença dos íons: Alumínio (Figura 14), Cálcio (Figura 15), Ferro (Figura 16), Fósforo (Figura 17), Nitrogênio (Figura 18) e Potássio (Figura 19).

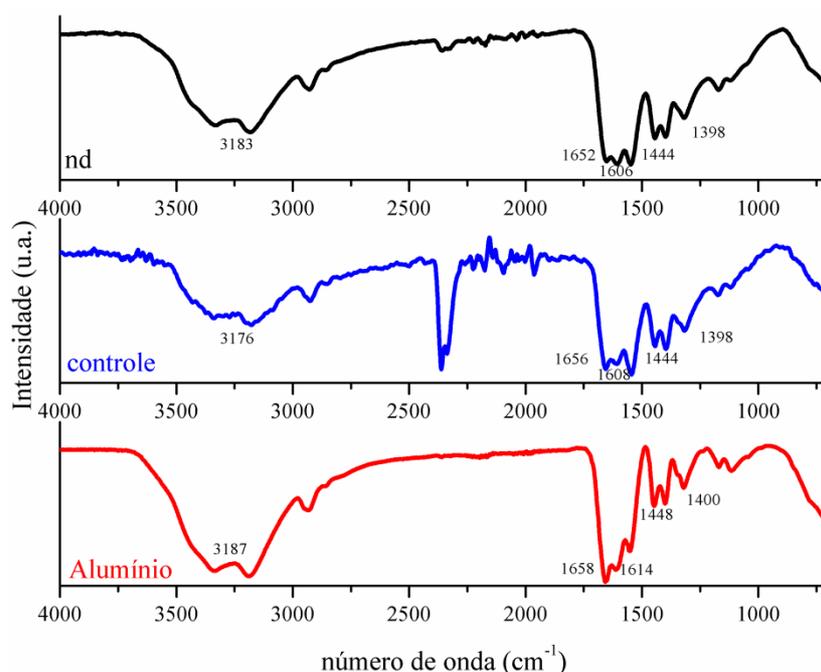


Figura 14 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Alumínio.

Observa-se na Figura 14 uma variação maior do espectro do Alumínio em relação ao espectro da poliacrilamida não degradada e controle (controle), entre as faixas de 1606 a 1614 cm^{-1} representado pela Amida II.

Essa alteração pode ser um possível indicativo de que o polímero é degradado. Além do mais, esse resultado corrobora estudos de Dranski (2013) que encontrou altos níveis de alumínio no solo e após aplicar hidrogel no plantio pode ter contribuído para a rápida degradação do polímero hidrorretentor.

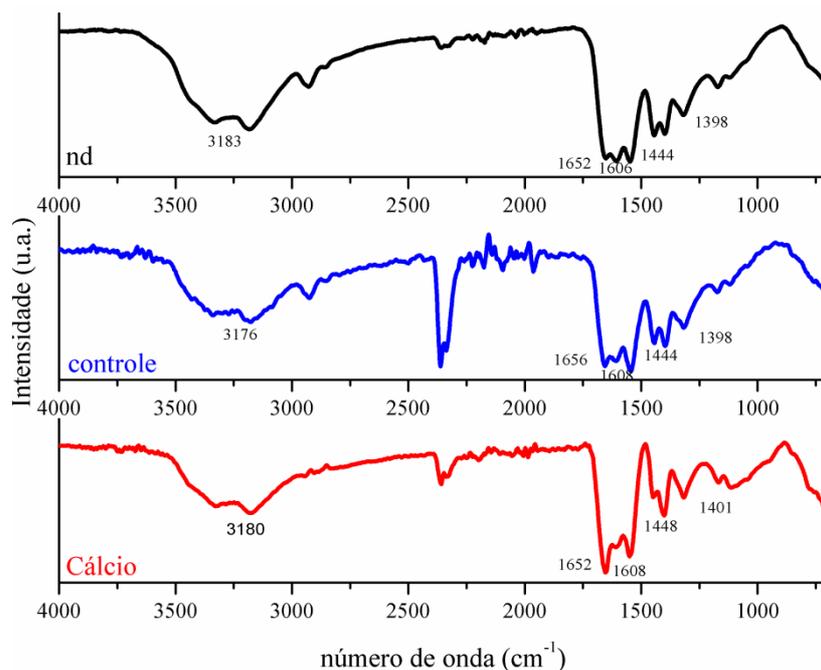


Figura 15 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Cálcio.

Na Figura 15, em relação ao espectro do Cálcio, observa-se uma pequena alteração, quanto ao número de onda quando se compara com os espectros não degradado e controle. Esse fato isolado implicaria ser irrisório na degradação, entretanto, como apresentado no cálculo da razão de picos, percebe-se e concretiza a influência do íon Cálcio na degradação.

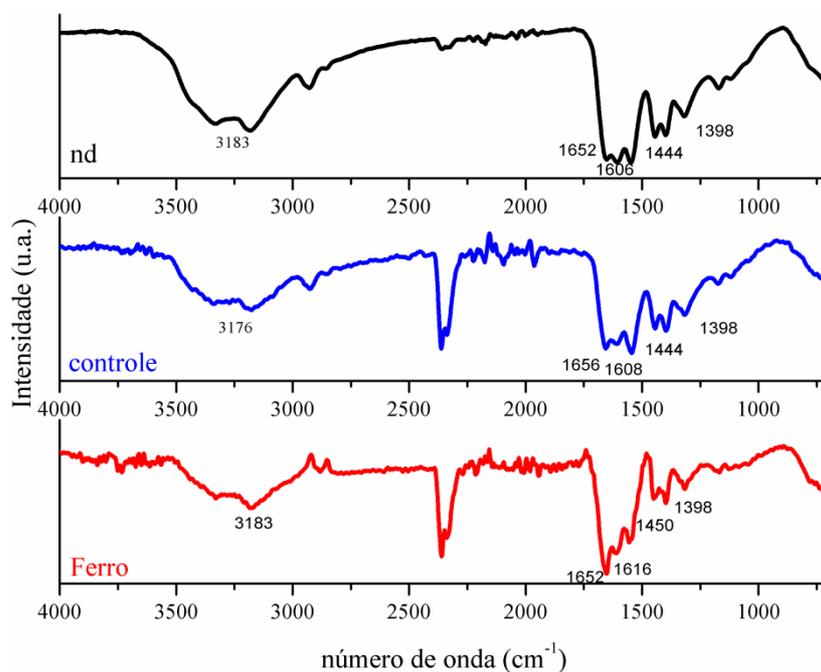


Figura 16 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Ferro.

Já pela comparação do espectro não degradado com espectro degradado em solução de Ferro (Figura 16), observa-se uma grande variação entre as faixas de 1606 a 1444 cm^{-1} representadas pelas Amidas I e II. Essa alteração resulta em uma influência do íon na degradação do polímero e corrobora os resultados de Yang (2000) que comprovou a ligação direta do íon metálico Ferro com a degradação térmica de poliacrilamida. Esse fato pode ser ainda confirmado devido à grande concentração de Ferro no solo em estudo (Latosolo Vermelho Escuro), o que intensifica a degradação.

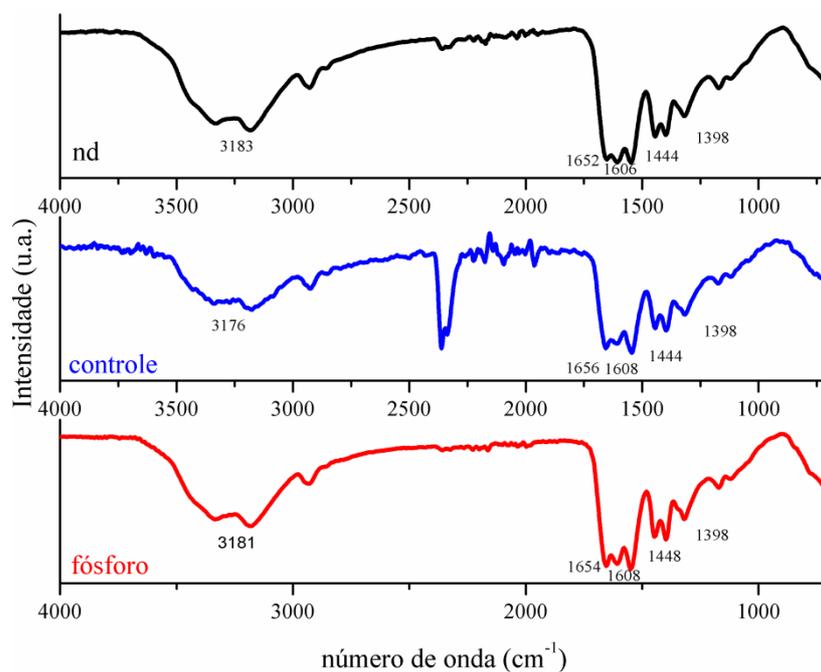


Figura 17 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Fósforo.

Comparando o espectro da poliacrilamida com Fósforo e as demais (Figura 17) é possível identificar uma alteração quase insignificante no número de ondas, apresentando quase nenhuma ligação com a degradação da poliacrilamida. É necessário lembrar que a concentração de Fósforo encontrada no solo em estudo e utilizada na solução é baixa ($4,48 \text{ mg dm}^{-3}$) quando comparada à concentração de Ferro ($102,74 \text{ mg dm}^{-3}$).

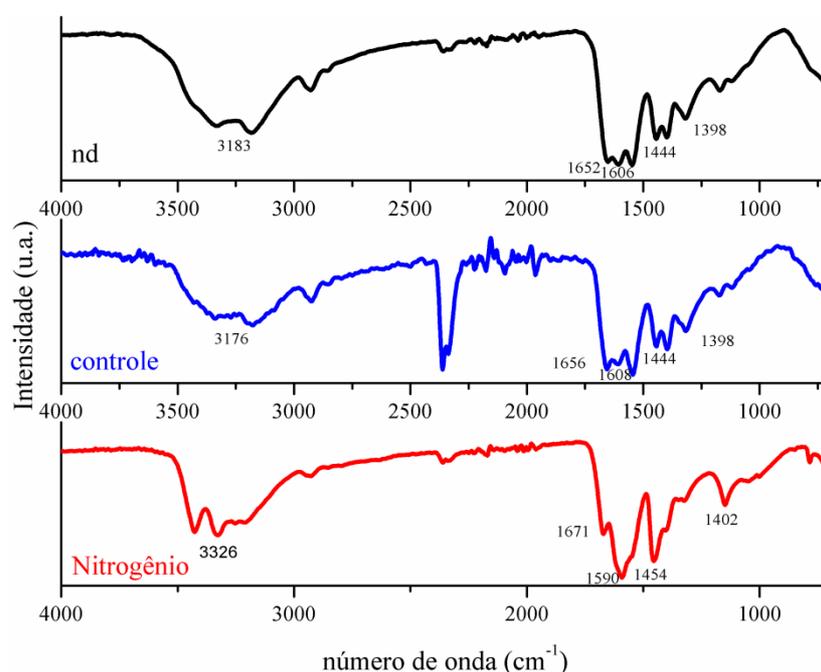


Figura 18 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Nitrogênio.

Observa-se visualmente, na Figura 18, a grande diferença entre o Nitrogênio e os demais dos espectros nas faixas de 1652 a 1402 cm⁻¹ confirmando alteração das amidas I, II e III. Houve grande diferença também no grupamento amina, enquadrado nas faixas entre 3176 a 3326 cm⁻¹ além do grupamento metileno com espectros variando de 1444 a 1454 cm⁻¹. Esses deslocamentos do comprimento de onda do espectro do Nitrogênio são indicativos de que a estrutura química da poliacrilamida foi alterada quando degradada em solução de Nitrogênio. Além do mais, o íon Nitrogênio, por ser utilizado com frequência nesse tipo de solo, como forma de fertilizante (NPK) é conseqüentemente, encontrado em grandes concentrações no solo, sendo um dos principais determinantes da degradação do polímero.

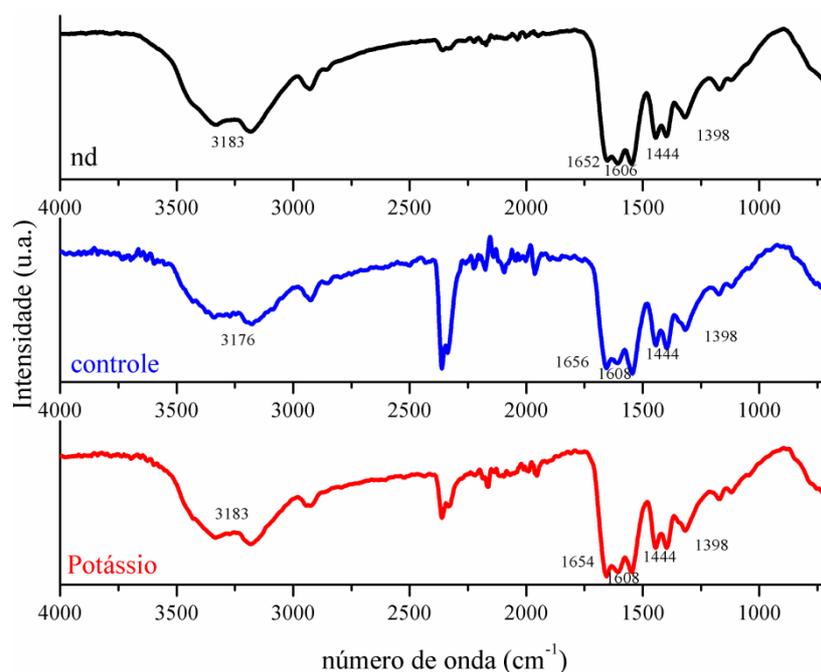


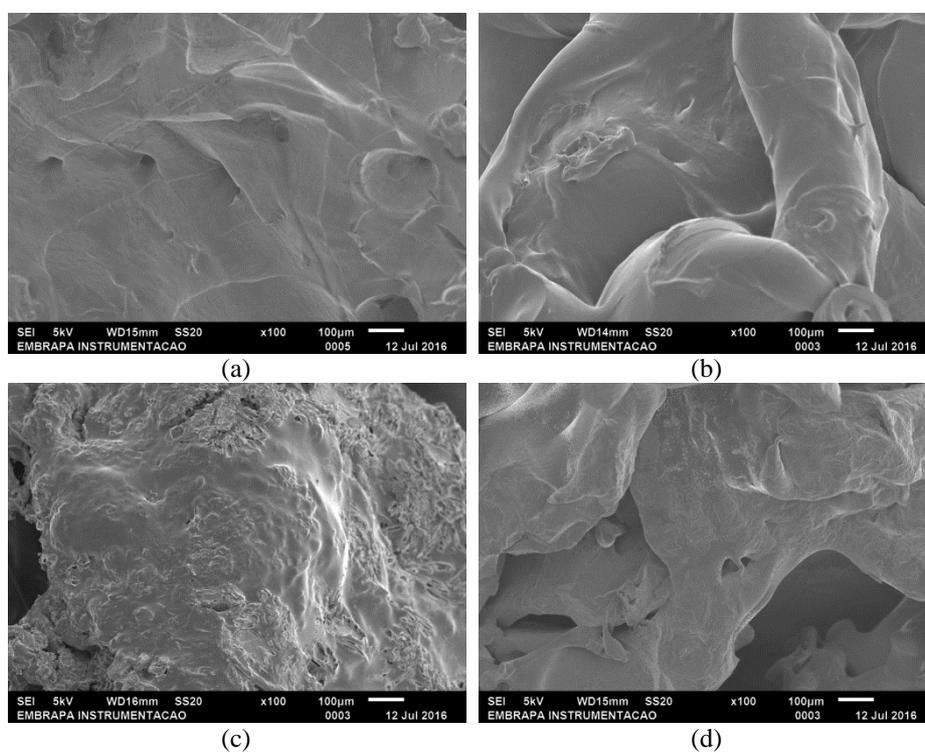
Figura 19 Espectros no infravermelho da poliacrilamida em diferentes estados: não degradado, degradado sem presença de íons e degradado com presença do íon Potássio.

Na Figura 19 é possível perceber a pequena variação do espectro de Potássio e o espectro não degradado sendo, a princípio, um íon que não tem interferência na degradação da poliacrilamida no solo. Diferente do que foi explicado pelo espectro com solução de Fósforo (com concentração de $4,48 \text{ mg dm}^{-3}$), a solução de Potássio utilizada na fotodegradação da poliacrilamida, mesmo com concentração alta (104 mg dm^{-3}), não apresentou grandes contribuições na degradação do polímero.

Em suma, observa-se em todos os gráficos que, após a degradação com solução de água destilada (controle) e solução de íons, houve alteração na estrutura química do hidrogel, em diferentes proporções, uma vez que houve deslocamento do comprimento de onda do metileno (cadeia principal), amidas e aminas. Nesse caso é possível observar que a radiação está alterando a estrutura química do hidrogel, indicando um processo de degradação com liberação de acrilamida.

Pode-se ainda observar, nos espectros de amostras degradadas e não degradadas, presença de bandas características nas faixas de 3326 a 3176 cm^{-1} (vibração-NH), 1671 a 1652 cm^{-1} (vibração -C=O), 1616 a 1590 (vibração -NH₂), 1402 a 1398 (vibração -CN).

A Figura 20 apresenta as fotografias obtidas de MEV dos géis não degradado, degradado com ausência de íons e em presença dos íons: Cálcio, Ferro, Fósforo, Nitrogênio e Potássio.



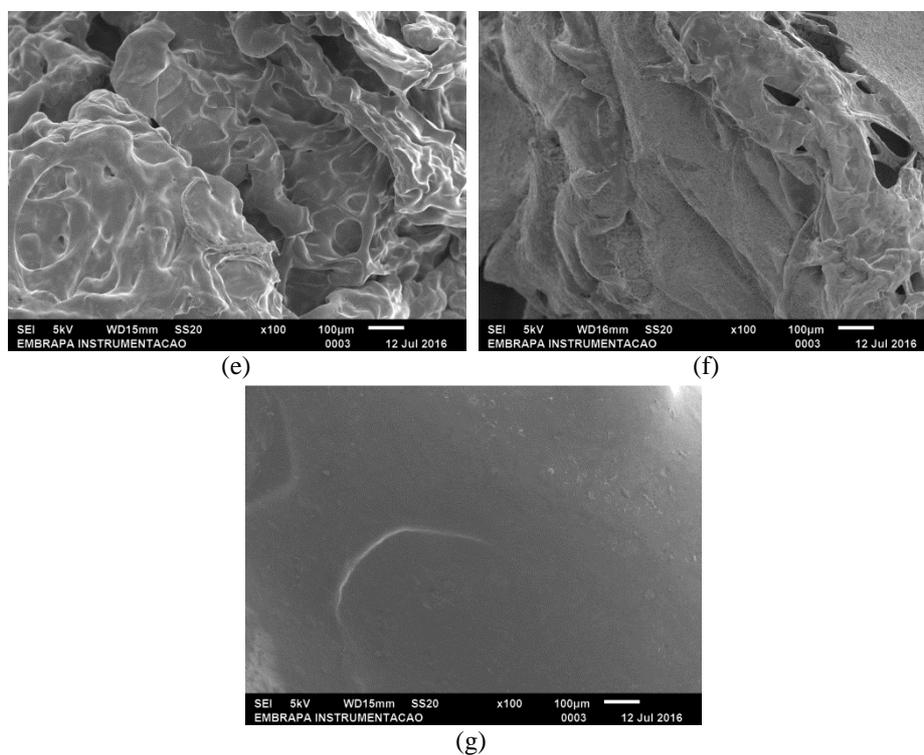


Figura 20 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliacrilamida não degradada (a), sem íon - Controle (b), com solução de cálcio (c), solução de Ferro (d), solução de Fósforo (e), solução de Nitrogênio (f) e solução de Potássio (g).

Observa-se diferença entre o hidrogel não degradado em relação aos demais. A estrutura das amostras com água deionizada e com os íons Cálcio, Ferro, Fósforo, Nitrogênio, Potássio, que sofreram processo de fotodegradação, foram quebradas tendo indícios de liberação de acrilamida. As amostras degradadas apresentaram aglomerados com aspectos irregulares e desordenados, impedindo formação de rede tridimensional.

5.2 Cinética de Degradação

Pela observação da maior diferença entre razão de picos em relação ao polímero não degradado dos espectros analisados no FTIR e pela maior diferença dos aspectos morfológicos caracterizados no MEV assumiram-se como íons mais influenciáveis na degradação do polímero, o Ferro e

Nitrogênio. Outro critério para a escolha dos íons foi o solo em estudo, pois o mesmo possui alta aplicação de fertilizantes (NPK) e, conseqüentemente, grande concentração de Nitrogênio, e por ser um Latossolo com bastante presença de Ferro.

O intumescimento pelo hidrogel dado em porcentagem em relação ao tempo de degradação quando exposto à radiação na câmara pode ser visualizado na Figura 21.

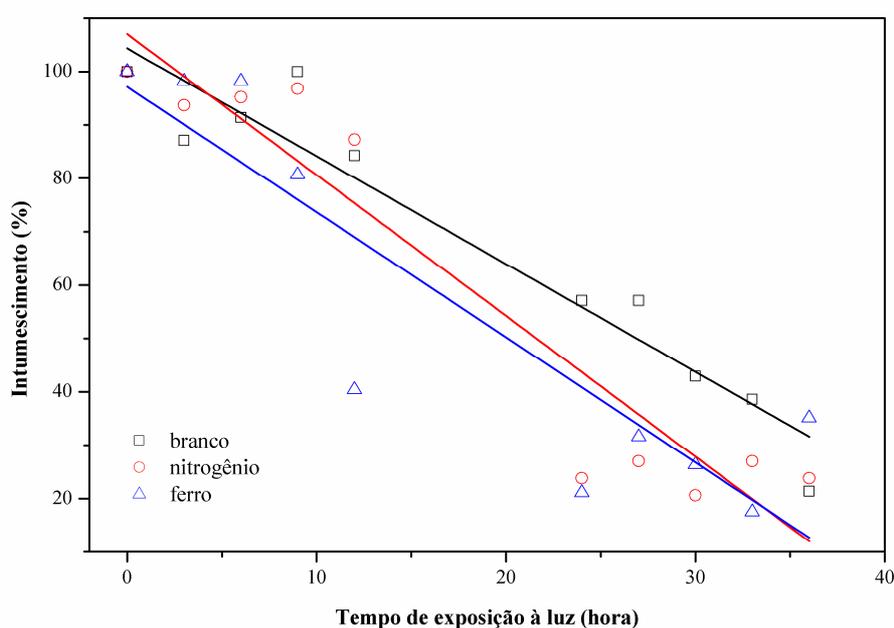


Figura 21 Intumescimento do hidrogel degradado, com e sem presença do íon Nitrogênio e Ferro, exposto a radiação na câmara por períodos diferentes.

Pelo Figura 21, que apresenta a porcentagem de intumescimento do hidrogel em relação ao tempo de exposição à luz e degradação por íons, observa-se uma diminuição da retenção de água pelo polímero com o tempo. Tal ocorrência permite afirmar uma degradação e perda de intumescimento, identificando a cinética de degradação do polímero, conforme exposição à luz UV e contato com íons. Nota-se que as amostras sem íons (Controle) tiveram menor inclinação e, conseqüentemente, uma retenção de água superior comparado com as amostras com íon Nitrogênio em mesmo período

de exposição na câmara. Este fato confirma a influência dos íons do solo na degradação e diminuição do intumescimento pelo polímero. Do mesmo modo o aumento da força iônica reduz a diferença de concentração de íons entre o polímero e a solução externa (pressão de intumescimento osmótico) e de imediato o volume de gel diminui, pois absorve menos água (BRITO et al., 2009).

A inclinação da reta do polímero em solução de Nitrogênio foi maior em relação à inclinação da reta do polímero em solução de Ferro, permitindo concluir que o primeiro teve maior interferência na perda da capacidade de retenção de água e, logo, degradou mais em relação ao polímero com solução de Ferro (Tabela 6).

Tabela 6 Parâmetros da análise de regressão referente ao intumescimento do hidrogel degradado, com e sem presença do íon Nitrogênio e Ferro, exposto a radiação na câmara por períodos diferentes

Parâmetros da regressão	Controle	Nitrogênio	Ferro
Coefficiente angular	-2,02	-2,64	-2,35
r^2	0,918	0,897	0,790

Verifica-se também que, após o período de 24 horas de exposição na câmara de fotodegradação, a capacidade de retenção inicial é diminuída aproximadamente pela metade do seu valor na amostra branca, sendo proposto o momento que o hidrogel inicia o processo de degradação, quando não adicionados íons. Já quando em contato com o íon ferro, este período de degradação é menor que 24 horas. A partir desse período, o hidrogel deixa de apresentar o comportamento de um sólido elástico e adquiriu o comportamento de um líquido viscoso e aderente, o que tornou complexo medir a sua retenção em água uma vez que suas redes poliméricas estão deformadas.

A análise confirma que, na medida em que aumenta a exposição à luz solar, o polímero vai sendo degradado, fazendo com que suas redes

tridimensionais com maior grau de entrelaçamento sejam perdidas, contribuindo para uma menor retenção e quantidade de água na estrutura.

5.3 Curva de retenção de água (CRA) no solo com hidrogel

As curvas retenção de água, pelas amostras de solo sem hidrogel (SH), com hidrogel não degradado (CH), hidrogel degradado com solução de Ferro (Fe) e solução de Nitrogênio (N), são apresentadas na Figura 22, que representa a relação da umidade da amostra com a carga de sucção realizada na amostra de solo (h).

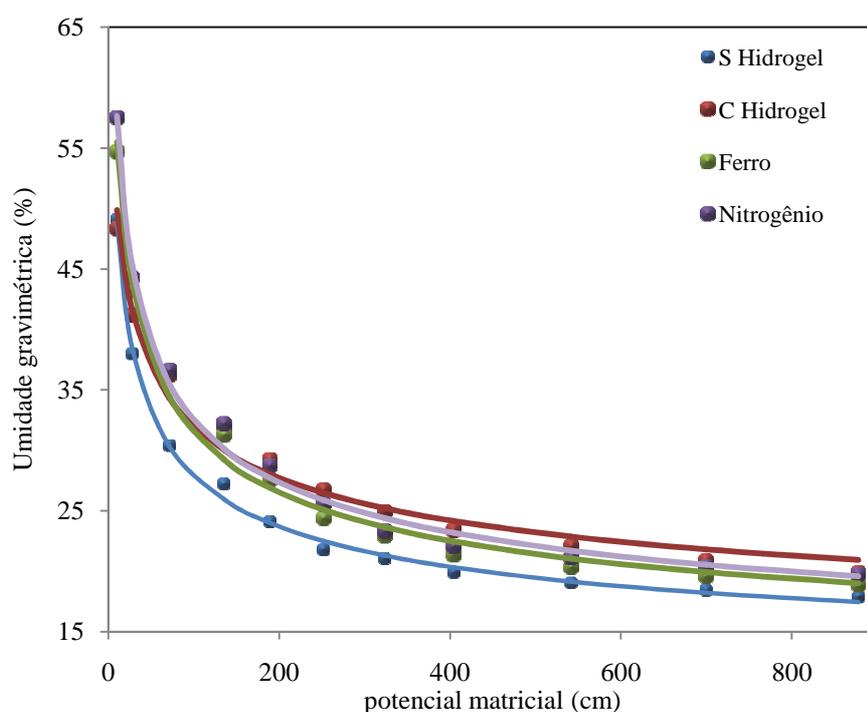


Figura 22 Curva de Retenção de água no solo sem hidrogel (SH), com hidrogel não degradado (CH), com hidrogel degradado com solução de Ferro (Fe), com hidrogel degradado com solução de Nitrogênio (N) e seus respectivos ajustes.

Conforme indicada na Tabela 7 as curvas de retenção foram bem ajustadas ao modelo proposto por van Genuchten, com coeficientes de determinação próximos de 1,0.

Tabela 7 Parâmetros empíricos de van Genuchten ajustados às curvas de retenção além da umidade residual (U_r) e umidade de saturação (U_s) e coeficientes de determinação referentes às amostras de solo sem hidrogel, com hidrogel, hidrogel degradado com presença de Ferro e de Nitrogênio

	Sem hidrogel	Com Hidrogel	Ferro	Nitrogênio
U_s	0,638	0,597	0,698	0,746
U_r	0,085	0,080	0,080	0,080
α	0,184	0,141	0,149	0,175
n	1,358	1,287	1,354	1,348
m	0,264	0,223	0,261	0,258
R^2	0,997	0,983	0,989	0,992

Conforme Figura 22, em todas as tensões, o solo com presença do polímero, não degradado ou degradado com íons ferro e nitrogênio, obteve maior umidade, comprovando uma maior retenção de água com hidrogel. Esses resultados corroboram os de PREVEDELLO e BALENA (2000) que observaram um aumento da disponibilidade de água em função das doses crescentes do polímero.

Especificamente, em tensões superiores – acima de 200 cm – nas quais o solo se encontra com baixa umidade e a cultura entra em estresse hídrico, a CRA foi superior na amostra com hidrogel não degradado, sendo um indicativo de que, nessas condições, o hidrogel degradado diminui a retenção de água e consequentemente a umidade do solo. Oliveira et al. (2004) observaram que o comportamento das curvas de retenção dos tratamentos com polímero indicou que, pelo fato de reter água em elevados potenciais matriciais, o mesmo pode funcionar como reservatório de água no solo, reduzindo as perdas por percolação, quando ultrapasse sua capacidade de retenção.

Estudos de GERVÁSIO e FRIZZONE (2004) observam que, além de aumentar a retenção de água em baixas tensões, o polímero a libera facilmente a ponto de aumentar a sua disponibilidade para as plantas. Além

do mais, comprovam que, mesmo em altas tensões, o hidrogel melhora as propriedades físico-hídricas do solo, sendo um bom indicativo de condicionador.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

A poliacrilamida, utilizada como hidrorretentor no solo em diversos tipos de plantio, perde suas características de retenção de água ao longo do tempo, devido à fotodegradação e degradação por íons do solo. Concluiu-se que, expostas a esses fatores, as redes tridimensionais do polímero com maior grau de entrelaçamento sejam comprometidas, contribuindo para uma menor retenção e quantidade de água na estrutura.

Ao perder suas características hidrofílicas, podem liberar pequenas quantidades de acrilamida no meio, pois, pela análise no FTIR, houve diminuição do grupamento amida presente na poliacrilamida, evidenciando quebra de cadeia e consequente degradação.

Em 24 horas dentro de uma câmara de fotodegradação, o polímero sofre paulatina degradação devido à radiação ultravioleta contínua. Entretanto esse tempo é antecipado quando o hidrogel está em contato com íons, inclusive Ferro e Nitrogênio.

Para futuras pesquisas recomenda-se:

- um estudo mais aprofundado para se medir em campo, a partir da metodologia criada, qual o período de degradação do hidrogel quando utilizado para reter água num plantio.

- outras análises como a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e a Análise Termogravimétrica (TGA) para investigar as propriedades físicas do polímero e ter maior comprovação da liberação de acrilamida pelo polímero e Cromatografia para determinar os produtos de degradação da poliacrilamida.

- estudos da degradação da poliacrilamida quando aplicada em outros tipos de solos, com íons e concentrações diferentes.

- Medir a condutividade da água drenada pelo CRA, como também seu potencial osmótico de forma a caracterizar a sua salinidade.

- Utilização de polímeros naturais na agricultura, como amido, celulose, pectina e quitosana, por exemplo. Dessa forma não haverá liberação de substâncias tóxicas no meio ambiente.

7 CONCLUSÃO

Em presença de radiação ultravioleta, os íons Ferro e Nitrogênio têm maior influência no processo de degradação do polímero poli(acrilamida), diminuindo sua hidrorretenção e podendo vir liberar pequenas quantidades de acrilamida no solo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDI-KOUPAI, J.; SOHRAB, F.; SWARBRICK, G. Evaluation of hydrogel application on soil water retention characteristics. **Journal of Plant Nutrition**, v. 31, n. 2, p. 317-331, 2008.

ALMEIDA NETO, M. P.; BEZERRA, M. N.; FEITOSA, J. P. A. . **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes de poli(acrilamida) e bentonita**. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2007, Campina Grande - PB. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2007.

AOUADA, F. A. et al. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1643-1649, 2008.

AOUADA, F.A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009, 124f. (Doutorado em Físico-química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ASLAM, M. Polymers as soil conditioners and seeding agents, **Pakistan Academy of Sciences**. Islamabad, 1990.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, A. C. A. Uso de Hidrogel na Agricultura. **Revista do Programa de Ciências AgroAmbientais**, v.1, n.1, p.23-31, 2002.

AZEVEDO, T. L. de F.; et al. Níveis de polímero superabsorvente, frequência de irrigação e crescimento de mudas de café Acta. **Scientiarum**. v.24, n.5, p.1239-1243, 2002.

AZEVEDO, G. T. O. S. **Produção de mudas clonais de Eucalyptus spp. com polímero hidrorretentor incorporado ao substrato**. 2014. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONÇALVES, C. A. **Utilização de polímero agrícola no substrato de transplante de cafeeiro (Coffea arabica L.) cv. Tupi**. Disponível em: <<http://www.cca.uem.br/anu9100.htm>>. Acesso em: 6 jul. 2015.

AZEVEDO, T. L. F. **Avaliação da eficiência do polímero agrícola de poliácridamida no fornecimento de água para o cafeeiro (Coffea arabica L.) cv. Tupi**. 2000. 38f. (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

AZEVEDO FILHO, C. A. **Construção de uma câmara de fotoestabilidade, estudo da fotodegradação da vitamina A e da ação antioxidante do polifosfato de sódio em misturas de nutrição parental**. 2008. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

BARVENIK, F.W. Polyacrylamide characteristics related to soil applications. **Soil Science**, v.158, p.235–243. 1994.

BERNARDI, M. R.; SPEROTTO JUNIOR, M.; DANIEL, O.; VITORINO, A. C. T. Crescimento de mudas de *Corymbiacitriodora* em função do uso de hidrogel e adubação. **Cerne**, v.18, n.1, p.67-74, 2012.

BEUTLER, A.N.; CENTURION, J.F.; SOUZA, Z.M.; ANDRIOLI, I.; ROQUE, C.G. Retenção de água em dois tipos de Latossolos sob diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.829-834, 2002.

BONOMO, R. **Análise da irrigação na cafeicultura em áreas de cerrado de Minas Gerais**. 1999. 224 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; DE MOURA, M. R.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, n.4, p.2291-2298, 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. COSNELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), **Resolução CONAMA Nº 357, DE 17/03/05**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, p. 58-63, 2005.

BRITO C. W. Q. et al. **Efeito da variáveis de intumescimento dos hidrogéis compósitos de copolímero acrilamida-acrilato e caulinita**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 200, Foz do Iguaçu – PR. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2009.

BUSSCHER, W.J.; BJORNEBERG, D.L.; SOJKA, R.E. Field application of PAM as an amendment in deep-tilled US southeastern coastal plain soils. **Soil e Tillage Research**, v.104, p.215-220 ,2009.

BUZETTO, F. A.; BIZON, J. M. C.; SEIXAS, F. **Avaliação de polímero adsorvente à base de acrilamida no fornecimento de água para mudas de eucalyptusurophylla em pós-plantio**. 2002. (Circular técnica IPEF, 195). Disponível em: <[http:// www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/](http://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/)>. Acesso em: 26 jun. 2015.

CAESAR-TON THAT, T.C.; BUSSCHER, W.J.; NOVAK, J.M.; GASKIN, J.F.; KIM, Y. Effects of polyacrylamide and organicmatter on microbes associated to soil aggregation of Norfolk loamy sand. **Applied Soil Ecology**. v.40, n.2, p.240-249, 2008.

CAMARA, G. R.; REIS, E. F.; ARAÚJO, G. L.; CAZOTTI, M. M.; DONATELLI JÚNIOR, E. J. Avaliação do desenvolvimento do cafeeiro conilon robusta tropical mediante uso de polímeros hidrorretentores e diferentes turnos de rega. **Enciclopédia Biosfera**, v.7, n.13, p.135-141, 2011.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARVALHO, R. P.; CRUZ, M. C. M.; MARTINS, L. M. Frequência de irrigação utilizando polímero hidroabsorvente na produção de mudas de maracuja-zeiro-amarelo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.35, n.2, p.518-526, 2013.

CAULFIELD, J.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. **Chemical Review**, v.102, p.3067-3083, 2002.

CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. "Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide". **Polymer**, v.44, n.5, p.1331-1337, 2003.

CAVALCANTE, K. D. B. **O uso de águas residuais e as vantagens de sua aplicação na agricultura**. 2015. 39f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

CHANG, C.; DUAN, B.; CAI, J.; ZHANG, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose or smart swelling and controllable delivery. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 92-100, 2010.

CHIEM, L. T.; HUYNH, L.; RALSTON, J.; BEATTIE, D. A. An in situ ATR-FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, n.1, p.54-61, 2006.

COELHO, E. F.; PARIZOTTO, I.; SILVA, T. S. M.; ARAUJO, R. T. M.; OLIVEIRA, B. R. **Produção de bananeira em cultivo convencional e orgânico sob irrigação em assentamento do semiárido**. In: Embrapa Mandioca e Fruticultura-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO NACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM, 24., 2014, Brasília, DF. Reservação e alocação da água para a agricultura irrigada. Brasília, DF: ABID, 2014. 1 CD-ROM., 2015.

COLMÁN M., **Monitoramento da polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa por espectroscopia RAMAN e NIR**. 2013, 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CORTÉS, A. B.; RAMÍREZ, I. X. B.; ESLAVA, L. F. B.; NIÑO, G. R. Evaluación de hidrogeles para aplicaciones agroforestales. **Revista Ingeniería e Investigación**, v.27, p.35-44, 2007.

COTTHEM, W. V. TerraCottem. **Guia técnico. Curitiba**, v. 1, p. 45, 1998.

CRUZ, L. C.; SANTOS, F. C.; MELO, R. F. de; BRITO, L. T. de L.; PEREIRA, L. A.; MIGUEL, A. A. Efeito de diferentes doses de hidrorretentor e esterco de caprinos no desenvolvimento de alface crespa. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMIÁRIDO,

5., 2010, Petrolina. **Anais...** Petrolina: Embrapa Semiárido (Embrapa Semiárido. Documentos, 228.), 2010. p. 104-109.

CUBA, R.S.; CARMO, J.R.; SOUZA, C.F. BASTOS, R.G. Potencial de efluente de esgoto doméstico tratado como fonte de água e nutrientes no cultivo hidropônico de alface. **Revista Ambiente e Água**, v.10, n.3, p.574-586, 2015.

DAL FARRA, S. O. **Estudo cinético da polimerização da acrilamida em solução aquosa via radical livre: usual e redox**. 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DEMARTELAERE, A. C., DUTRA, I., ALVES, S. S. V., TEÓFILO T. M. S., ALVES, S. V. Utilização de polímero hidroabsorvente no meloeiro (*Cucumis melon L.*) sob diferentes lâminas de irrigação. **Caatinga**, v.22, n.3, p.5-8, 2009.

DENG, Y.; DIXON, J.B.; WHITE, G.N. Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite, **Soil Science Society of American Journal**. v.70, p.297–304. 2006.

DEXTER, A.R. Soil physical quality Part I. Theory, effects of soil texture, density, and organic matter, and effects on root growth. **Geoderma**, v.120, p.201-214, 2004.

DOU, C.; LI, F. WU, LS. Soil Erosion as Affected by Polyacrylamide Application Under Simulated Furrow Irrigation with Saline Water. **Pedosphere**, v.22, n.5, p.681-688, 2012.

DRANSKI, J. A. L.; PINTO JUNIOR, A. S.; CAMPAGNOLO, M. A.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M. Sobrevivência e crescimento do pinhão-mansão em função do método de aplicação e formulações de hidrogel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.5, p.537–542, 2013.

DUSI, D. M. **Efeito da adição do polímero hidrorretentor na eficiência da adubação nitrogenada no crescimento de *Brachiaria decumbens* cv. Basilisk em dois diferentes substratos**. 2005. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

FERNANDES, A.L.T.; SANTINATO, R.; LESSI, R.; YAMADA, A.; SILVA, V. Deficiência hídrica e uso de granulado em lavoura cafeeira

irrigada por gotejamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, n.3, p.376-381, 2000.

FLORY, P. J.; REHNER, J. J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II: Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v.11, n.11, p.521-526, 1943.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; OSIRO, D.; BICUDO, T. de C.; COLNAGO, L. A. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação (Embrapa Instrumentação. Documentos, 51), p.14, 2010.

GERVÁSIO, E.S.; FRIZZONE, J.A. Caracterização físico-hídrica de um condicionador de solo e seus efeitos quando misturado a um substrato orgânico. **Irriga**, v.9, n.2, p.94-105, 2004.

GIROTO, J. A. **Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona**. 2007, 254 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GREEN, V.S.; STOTT, D.E.; NORTON, L.D.; GRAVEEL, J.G. Polyacrylamide molecular weight and charge effects on infiltration under simulated rainfall. **Soil Science Society of American Journal**, v.64, p.1786-1791, 2000.

GUIMARAES, D. P.; LANDAU, E. C.; SOUSA, D. L. de. **Agricultura irrigada e estiagem na Bacia do Rio São Francisco**. In: Embrapa Milho e Sorgo-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOPROCESSAMENTO E SENSORIAMENTO REMOTO, 7., 2014, Aracaju. Geotecnologias: inovações e desenvolvimento: anais. Aracaju: UFS, 2014.

HOLLIMAN, P.J.; CLARK, J.A.; WILLIAMSON, J.C.; JONES, D.L. Model and field studies of the degradation of cross-linked polyacrylamide gels used during the revegetation of slate waste. **Science of the Total Environment**, v.336, n.1, p.13-24, 2005.

JIN, R., et al. Enzyme-mediated fast in situ formation of hydrogels from dextran-tyramine conjugates. **Biomaterials**, v.28, p.2791-2800, 2007.

KIM, S.; PALOMINO, A.M. Polyacrylamide-treated kaolin: a fabric study. **Applied Clay Science**, v.45, p.270-279. 2009.

KIRITOSHI Y.; ISHIHARA, K. “Synthesis of hydrophilic cross-linker having phosphorylcholine-like linkage for improvement of hydrogel properties”. **Polymer**, v.45, n.22, p.7499-7504, 2004.

KLEIN, C.; KLEIN, V. A.. Estratégias para potencializar a retenção e disponibilidade de água no solo. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.19, n.1, p.21-29, 2015.

KINZLI, K.; MANANA, N.; OAD, R. “A comparison of laboratory and field calibration of a soil moisture capacitance probe for various soils.” **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, v.138, n.4, p.310-321, 2012.

LECIEJEWSKI, P. The effect of hydrogel additives on the water retention curve of sandy soil from forest nursery in Julinek. **Journal Water Land Development**, v.13, p.239-247, 2009.

LENTZ, R.D.; SOJKA, R.E. Field results using polyacrylamide to manage furrow erosion and infiltration. **Soil Science**, v.158, p.274–282, 1994.

LIN, C. C.; METTERS, A. T. Metal-chelating affinity hydrogels for sustained protein release. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.83, n.4, p.954-964, 2007.

LOPES, J. L. W.; SILVA, M. R.; SAAD, J. C. C.; ANGÉLICO, T. S. Uso de hidrogel na sobrevivência de mudas de *Eucalyptus urograndis* produzidas com diferentes substratos e manejos hídricos. **Ciência Florestal**, v.20, p.217-224, 2010.

MAIMONE, J. C. C; HARDER, M. N. C. Uso e conservação da água na produção de alimentos e energia. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v.4, n.2, p. 103-109, 2015.

MAMEDOV, A.I.; BECKMANN, S.; HUANG, C.; LEVY, G.J. Aggregate stability as affected by polyacrylamide molecular weight, soil texture, and water quality. **Soil Science Society of American Journal**, v.71, n.6, p.1909-1918. 2007.

MANTOVANI, E.C. **A irrigação do cafeeiro**. ITEM – Irrigação e Tecnologia Moderna, Brasília: Associação Brasileira de Irrigação e Drenagem, n.48, p. 50-55, 2000

MARTINS, C. A. S. E NOGUEIRA, N. O. CAPTAÇÃO DE ÁGUA DA CHUVA EM PROPRIEDADES RURAIS. **Nucleus**, v.12, n.1, p.7-16, 2015.

MARQUES, T.A.; PINTO, L.E.V. Energia da biomassa de cana-de-açúcar sob influência de hidrogel, cobertura vegetal e profundidade de plantio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.6, p.680-685, 2013.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. **Polímeros Superabsorventes e as Fraldas Descartáveis. Um material alternativo para o ensino de polímeros.** 2002. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc15/v15a09.pdf>>. Acesso em: 03 Jun. 2015.

MARTINS, T. **Conceito de desenvolvimento sustentável e seu contexto histórico.** Disponível em: <http://jus2.uol.com.br>. Acesso em 9 de abril de 2015.

MELO, D. V. M. **Qualidade de solos coesos dos Tabuleiros Costeiros de Pernambuco em função do uso de poliacrilamida.** 2013. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Solos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

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

MOLLOY, P. J.; SMITH, M. J.; COWLING, M. J. The effects of salinity and temperature on the behaviour of polyacrylamide gels. **Materials & Design**, v.21, n.3, p.169-174, 2000.

MORAES, O. **Efeito do uso de polímero hidrorretentor no solo sobre o intervalo de irrigação na cultura da alface (Lactuca sativa L.).** 2001. 73 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2001.

MOREIRA, R. A.; RAMOS, J. D.; CRUZ, M. C. M.; VILLAR, L.; HAFLE, O. M. Efeito de doses de polímero hidroabsorvente no enraizamento de estacas de amoreira. **Revista Agrarian**, v.3, n.8, p.133-139, 2010

MORTIMER, D. A. Synthetic polyelectrolytes-a review. **Polymer international**, v.25, p.29-41. 1991.

NIMAH, N. M.; RYAN, J. e CHAUDHRY, M. A. Effect of synthetic conditioners on soil water retention, hydraulic conductivity, porosity, and aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.4, p.742-745, 1983.

OLIVEIRA, R. A. DE; REZENDE, L. S.; MARTINEZ, M. A. e MIRANDA, G. V. “Influência de um polímero hidroabsorvente sobre a retenção de água no solo”. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.8, n.1, p.160-163, 2004.

OLIVEIRA, R.M. **Utilização de características de superfícies em madeiras tratadas termicamente**. 2009. 127 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, N. K. **Características de anatomia foliar de cafeeiros implantados com o uso de polímero hidrorretentor**. 2013. 54 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

OVIEDO, I. R.; MENDEZ, N. A. N.; GOMEZ, M. P. G.; RODRIGUEZ, H. C.; MARTINEZ, A. R. Design of a physical and nontoxic cross linked lineapoly (vinylalcohol) hydrogel. **International Journal of Polymeric Materials**, v.57, n.12, p.1095-1103, 2008.

PASSAUER, Lars et al. Biodegradation of hydrogels from oxyethylated lignins in model soils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.3, n.9, p.1955-1964, 2015.

PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v.50, n.1, p.27-46, 2000.

PIRES, F. R.; ASSIS, R. L.; OLIVEIRA PROCÓPIO, S.; SILVA, G. P.; MORAES, L. L.; RUDOVALHO, M. C.; BÔER, C. A. Manejo de plantas de cobertura antecessoras à cultura da soja em plantio direto. **Ceres**, v.55, n.2, p. 7-16, 2015.

PREVEDELLO, C. L.; BALENA, S. P.. Efeitos de polímeros hidrorretentores nas propriedades físico-hídricas de dois meios porosos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, n.2, p.251-258, 2000.

SADEGHI, M. e HOSSEINZADEH, H. Synthesis of starch-poly (sodium acrylate coacrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-Responsiveness properties as a drug delivery system. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v.23, n.4, p.381-404, 2008.

SADICOFF, B.L.; BRANDAO, E.M.; LUCAS, E.F.; AMORIM, M.C.V. Copolimerização micelar de poli (acrilamida-g-óxido de propileno): avaliação reológica e caracterização de suas soluções. **Polímeros**, v.11, n.2, p.41-50, 2001.

SAIDRAHMAN, S.M.; ISKANDARK, K.A. **Polymer hidrogel soil additives reduce irrigation requeriments and enhance crop production.** In: Inter-Regional Conference on Environment Water: Innovative Issues in Irrigation and Drainage, 1st, 1998, Lisbon, Portugal [Additional Papers, Portuguese National Committee on Irrigation and Drainage], p.390-393, 1998.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; SANCHEZ, E. M. S. Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerador de polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** São Pedro. 2000. p. 9.

SEPASKHAH, A.R.; SHAHABIZAD, V. Effects of water quality and PAM application rate on the control of soil erosion, water infiltration and runoff for different soil textures measured in a rainfall simulator. **Biosystems Engineering**, v.106, n.4, p.513-520, 2010.

SEYBOLD, C.A. Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, p. 2171–2185. 1994.

SHANKER R, RAMAKRISHNA C, SETH PK. Microbial degradation of acrylamide monomer. **Archives of Microbiology**, v.8, p.154-192, 1990.

SINGH, B.; SHARMA, N.; CHAUHAN, N. - Carbohydr. **Polymer**, v.69, p.631, 2007.

SITA, R. C. M. et al. Effect of polymers associated with N and K fertilizer sources on *Dendratherma grandiflorum* Growth and K, Ca and Mg relations. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.48, n.3, p.335-342, 2005.

SMITH, E.A.; PRUES, S.L.; OEHME, F.W. Environmental Degradation of Polyacrylamides. 1. Effects of Artificial Environmental Conditions: Temperature, Light, and pH. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.35, n.2, p.121-135, 1996.

SOMLYODY, L; VARIS, O. **Freshwater under pressure.** International Review for Environmental Strategies, v.6, n.2, p.181-204, 2006.

SOJKA, R.E.; D.W. MORISHITA, J.A. FOERSTER AND M.J. WILLE. 2003. Weed seed transport and weed establishment as affected by polyacrylamide in furrow-irrigated corn. **Journal of soil and water conservation**, v.58, n.5, p.319-326, 2003.

SOUZA, C. A. M. de et al. Crescimento em campo de espécies florestais em diferentes condições de adubações. **Ciência Florestal**, v.16, n.3, p.243-249, 2006.

SZÖGI, A.A.; LEIB, B.G.; REDULLA, C.A.; STEVENS, R.G.; MATHEWS, G.R.; STRAUSZ, D.A. Erosion control practices integrated with polyacrylamide for nutrient reduction in rill irrigation runoff. **Agricultural Water Management**, v.91, n.1-3, p.43-50. 2007.

TANG, C.; YE, S e LIU, H. Electrospinning of poly (styrene-co-maleic anhydride) (SMA) and water swelling behavior of crosslinked/hydrolyzed SMA hydrogel nanofibers. **Polymer**, v.48, n.15, p.4482-4491, 2007.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: a review. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v.2, p.2637-2652, 2014.

THENG, B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, **Elsevier**, v. 10, p. 243, 1979.

TUNDISI, J. G.; BRAGA, B.; REBOUÇAS, A. C. Os recursos hídricos e o futuro: síntese. . In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (Orgs.). **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3.ed.. São Paulo: Escrituras Editoras. c.23, p.739-748, 2006.

TUNDISI, J. G. et al. **Conservação e uso sustentável de recursos hídricos**. In: BARBOSA, F. A. (Org.) **Ângulos da água: desafios da integração**. Belo Horizonte: Editora UFMG. p.157-83, 2008.

VALLONE, H. S.; GUIMARÃES, R. J.; SOUZA, C. A. S.; CARVALHO, J. de A.; FERREIRA, R. de S.; OLIVEIRA, S. Substituição do substrato comercial por casca de arroz carbonizada para produção de mudas de cafeeiro em tubetes na presença de polímero hidrorretentor. **Ciência e Agrotecnologia**, v.28, n.3, p.593-599, 2004.

van GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of American Journal**, v.44, p.892-898, 1980.

VARENNE, A. DE; BALSINHAS, A.; CARQUEJA, M.J. Effects of two Na polyacrylate polymers on the hydrophysical and chemical properties of a sandy soil, and on plant growth and water economy. **Revista de Ciências Agrárias**, v.4, p.13-27, 1997.

VILJOEN, D. J.. **Superabsorbent polymers in the forestry industry**. In: Commonwealth forestry conference. South Africa, p.1-11, 1997.

WANG, Y.T.; BOOGHER, C.A. Effect of a medium-incorporated hydrogel on plant growth and water use of two foliage species. **Journal of Environment Horticulture**, v.5, n.3, p.125-127, 1987.

WEN, Q.; CHEN, Z.; ZHAO, Y.; ZHANG, H.; FENG, Y. Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil - contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, n.1, p.955-959, 2010.

YANG M.-H. The thermal degradation of polyacrylamide with adsorbed metal ions as stabilizers, **Polymer Testing**, v.19, n.1, p.85-91, 2000.

YASUDA A. M. **Polímeros superabsorventes**. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Sorocaba, p. 34, 2012.

ZHU, Z.; JIAN, O.; PAILLET, S.; DESBRIÈRES, J.; GRASSL, B. Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration. **European Polymer Journal**, v. 43, p.824-834, 2007.