

Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Biopolímero: efeitos em aspectos físico-hídricos do solo e na dinâmica de  
nitrogênio e potássio

**Luiz Henrique Marcandalli**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em  
Ciências. Área de concentração: Engenharia de Sistemas  
Agrícolas

Piracicaba  
2023

Luiz Henrique Marcandalli  
Engenheiro Agrônomo

Biopolímero: efeitos em aspectos físico-hídricos do solo e na dinâmica de nitrogênio e potássio

Orientador:  
Prof. Dr. **JARBAS HONORIO DE MIRANDA**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Engenharia de Sistemas Agrícolas

Piracicaba  
2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**  
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Marcandalli, Luiz Henrique

Biopolímero: efeitos em aspectos físico-hídricos do solo e na dinâmica de nitrogênio e potássio / Luiz Henrique Marcandalli. - - Piracicaba, 2023.

66 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Dinâmica de solutos 2. Breakthrough curves 3. Modelo HYDRUS 1D  
4. Starch-polymer 5. Modelagem computacional 6. Lixiviação de nutrientes

I. Título

## **DEDICATÓRIA**

Em especial a minha mãe Maria José Bernardo Marcandalli (Zeca), que sempre viu a bondade e alegria em tudo e todos que a cercaram e que lutou bravamente durante toda sua vida ensinando o que há de mais puro e simples, onde estiver, tenho certeza que estará cuidando de todos, em memória.

Ao meu pai, Nelson Luiz Marcandalli, por ser o espelho de caráter e palavra com todos os seus ensinamentos, apesar do pouco estudo. A minha esposa Lindiamara Sertoli Marcandalli, por todo amor, companheirismo e compreensão ao longo desses anos. Ao meu irmão Nelson Luiz Marcandalli Junior (Dim), que sempre esteve ao meu lado com apoio e muita alegria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora pela proteção e iluminação;

Aos meus pais, minha esposa e meu irmão;

Ao meu orientador Jarbas Honorio de Miranda, pelas orientações, oportunidades, confiança, conselhos e sugestões dadas para minha vida profissional;

Aos meus familiares;

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas Agrícolas;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a esse projeto;

À UPL, pela disponibilização de parte do meu tempo para desenvolver a pesquisa, frequentar as disciplinas e redigir essa tese;

A banca examinadora em meu exame de qualificação formada pelos professores Felipe Gustavo Pilau, Quirijn de Jong van Lier, Leandro Gimenez, pelas sugestões e correções, os quais fortaleceram o presente trabalho;

Aos professores que tive a oportunidade de aprender e discutir para um maior e melhor desenvolvimento acadêmico.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Biosistemas, Antônio Agostinho Gozzo, Angela Márcia Derigi Silva, Francisco Bernardo Dias, Davilmar Aparecida Colevatti, Hélio de Toledo Gomes e Luiz Custódio Camargo. De modo especial, aos técnicos Gilmar Batista Grigolon e Paula Alessandra Bonassa, pelo aprendizado, conselhos, orientações e paciência.

**EPIGRAFE**

*“Regional por devoção, regional de nascimento  
Regional no pensamento, na conduta e na emoção  
Lá num oco do Rincão trancando o pé na macega  
Que um regional não se entrega tendo ou não tendo razão.”*

*Anomar Danubio Vieira*

## SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT .....	9
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABELAS .....	12
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVO PRINCIPAL .....	15
2.1. Objetivos específicos .....	15
3. HIPÓTESES DA PESQUISA .....	17
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
4.1. Polímeros na agricultura .....	19
4.2. Biopolímeros na agricultura .....	21
4.3. Água e nutrientes na agricultura .....	26
4.4. Aspectos sobre os íons nitrato e potássio .....	27
4.5. Dinâmica de solutos no solo .....	28
4.6. Modelagem: Aspectos físico-hídricos e curva de distribuição de efluentes (Breakthrough curve) .....	31
4.7. Código CFITIM .....	32
4.8. Modelo HYDRUS-1D .....	34
5. MATERIAL E MÉTODOS .....	35
5.1. Área de estudo .....	35
5.2. Caracterização físico-química do solo utilizado .....	35
5.3. Elaboração da curva de retenção da água no solo e BTC's .....	37
5.4. Ajuste pelo código CFTIM .....	39
5.5. Propriedades hidráulicas do solo .....	41
5.6. Condições de contorno do fluxo de água .....	42
5.7. Resolução da equação de Advecção-Dispersão (HYDRUS-1D) .....	43
5.8. Informações do perfil .....	43
5.9. Análise Estatística .....	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
6.1. Curvas de retenção de água no solo na ausência e presença de biopolímero .....	47
6.2. Curvas de distribuição de efluentes (BTC's) na ausência e presença de biopolímero .....	50

6.3. Simulação do deslocamento de nitrogênio e potássio na ausência e presença de biopolímero.....	53
7. CONCLUSÕES .....	59
REFERÊNCIAS .....	61



## RESUMO

### **Biopolímero: efeitos em aspectos físico-hídricos do solo e na dinâmica de nitrogênio e potássio**

O estudo e o desenvolvimento de novas tecnologias, passam a ser uma necessidade, para viabilizar o cultivo agrícola em regiões com maior déficit hídrico. Nos últimos 10 anos, o desenvolvimento de biopolímeros à base de amido tem crescido, por serem tecnologias mais eficazes, fontes renováveis e que não gerem poluição ao ambiente. Dessa forma, o objetivo da presente pesquisa será avaliar a influência do biopolímero (à base de amido) nas propriedades físico-hídricas do solo, mediante a elaboração da curva de retenção de água no solo, em dois solos distintos, com diferentes doses de biopolímero no solo (0; 0,25; 0,50 e 1,00 g L<sup>-1</sup>), bem como, obter os parâmetros de transporte dos íons nitrogênio (N) e potássio (K), mediante o ajuste numérico de Breakthrough Curves (BTC) pelo modelo STANMOD. Por fim, diante da obtenção dos parâmetros físico-hídricos e de transporte, avaliar a dinâmica de N e K, na presença do biopolímero, em um perfil de solo, utilizando-se rotinas do *software* Hydrus 1D na resolução da equação de convecção-dispersão (ADE). Foram utilizados dois tipos de solos distintos: Latossolo Vermelho Amarelo, série “Sertãozinho” (S1) (“arenoso”) e Nitossolo Vermelho (S2) (“argiloso”). Em relação a aspectos físico-hídricos, o solo arenoso, com o uso de biopolímero, apresentou um incremento de 11% na capacidade de retenção de água. Já o solo argiloso apresentou um incremento de 18% na capacidade de retenção de água. Pôde-se observar que a maior retenção de água pelo solo com o biopolímero ocorreu nas frações de água mais disponíveis para planta, relacionadas a uma tensão de 100 c.c.a. Em termos de efeito adsortivo, em relação ao nitrato, os valores foram baixo, significando que não houve uma retenção ou colaboração para retenção desse íon pelo solo. Porém, em relação ao potássio, pôde-se observar que houve um forte efeito adsortivo quando comparado aos valores apresentados pelo nitrato, devendo-se esse fato principalmente à presença do biopolímero. A resolução da ADE evidenciou o maior deslocamento do íon nitrato em relação ao potássio, nessas condições.

Palavras-chave: Dinâmica de solutos, Breakthrough curves, Modelo HYDRUS-1D, Starch-polymer, Modelagem computacional, Lixiviação de nutrientes

## ABSTRACT

### **Biopolymer: effects on soil physical-water properties and nitrogen and potassium dynamics**

Studies and development of new technologies have enabled agriculture to be done in regions with water deficit. Over the past 10 years, the use of starch-based biopolymers has grown due to their effectiveness and for being a renewable source, not polluting the environment. Thus, the objectives of this research were to evaluate the influence of biopolymer (starch-based) on soil physical-water properties through the elaboration of soil water retention curve in two distinct soils with different doses of biopolymer (0; 0.25; 0.50 and 1.00 g L<sup>-1</sup>); to obtain the transport parameters of nitrogen (N) and potassium (K) by numerical adjustment of Breakthrough Curves (BTC) using STANMOD model; and, to evaluate the dynamics of N and K, in the presence of biopolymer, in a soil profile, using Hydrus 1D software through the convection-dispersion equation (ADE). Two different soil types were used: Yellow Red Latosol, series "Sertãozinho" (S1) ("sandy") and Red Nitosol (S2) ("clay"). Regarding physico-water aspects, sandy soil, with the use of biopolymer, presented an 11% increase in water retention capacity. On the other hand, clay soil showed an 18% increase in water retention capacity. It was observed that the higher water retention by the soil with the biopolymer occurred in the most plant-available water fractions, related to a head pressure of 100 cm water column. In terms of adsorptive effect, in relation to nitrate, the values were low, meaning that there was no retention or collaboration for retention of this ion by the soil. However, regarding potassium, it was observed that there was a strong adsorptive effect when compared to the values presented by nitrate, and this fact was mainly due to the presence of the biopolymer. The resolution of the ADE showed the greater displacement of the nitrate ion in relation to potassium, in these conditions.

**Keywords:** Solutes dynamics, Breakthrough curves, Hydrus model, Starch-polymer, Computational modeling, Nutrients leaching

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura conectada de um polímero superabsorvente composto por ácido poliacrílico neutralizado com sódio (Fonte: Grabowska-Polanowska et al., 2021) (A) e representação química de um polímero base de poliacrilamida (Fonte: Boulton et al., 2001) (B). .....	20
Figura 2: Esquema da síntese de SAPs baseados em CMC tolerantes a sal (Fonte: Guo, et al, 2022). .....	25
Figura 3: Montagem e pesagem do conjunto das colunas (a) e Saturação das colunas com água deionizada (b). .....	38
Figura 4: Representação esquemática da elaboração das Breakthrough Curves, visando a obtenção dos parâmetros de transporte de solutos: fator de retardamento (R), número de Peclet (P), coeficiente de dispersão (D) e dispersividade ( $\lambda$ ). .....	39
Figura 5: Escolha do código CFITIM dentro do software STANMOD. ....	40
Figura 6: Configurações do tipo de código. ....	40
Figura 7: Parâmetros de transporte e reações. ....	41
Figura 8: Dados de volumes de poros e das concentrações relativas. ....	41
Figura 9: Parâmetros do fluxo da água. ....	42
Figura 10: Informações sobre modelo hidráulico do solo. ....	42
Figura 11: Condições de contorno para fluxo de água. ....	43
Figura 12: Condições iniciais de água (a) e soluto (b). ....	44
Figura 13: Marcação do ponto de observação na parte inferior da coluna. ....	44
Figura 14: Curvas de retenção hídrica dos solos arenoso (A) e argiloso (B) nas diferentes doses de biopolímero: 0,25 g L <sup>-1</sup> , 0,5 g L <sup>-1</sup> , 1,0 g L <sup>-1</sup> e sem biopolímero. ....	49
Figura 15: Breakthrough curves do íon nitrato no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L <sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L <sup>-1</sup> de solo. ....	51
Figura 16: Breakthrough curves do íon potássio no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L <sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L <sup>-1</sup> de solo. ....	52
Figura 17: Dinâmica do íon nitrato no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L <sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g	

$L^{-1}$  de solo, na simulação de diferentes tempos de aplicação da solução (1 hora, 12 horas, 24 horas e 48 horas).....57

Figura 18: Dinâmica do íon potássio no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0  $g L^{-1}$  de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0  $g L^{-1}$  de solo, na simulação de diferentes tempos de aplicação da solução (1 hora, 12 horas, 24 horas e 48 horas).....58

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Caracterização física dos solos estudados.....	36
Tabela 2: Caracterização química dos solos estudados .....	36
Tabela 3: Análise de micronutrientes dos solos estudados. ....	36
Tabela 4: Distribuição dos tratamentos para a elaboração das BTC's.....	37
Tabela 5: Parâmetros das curvas de retenção nas diferentes doses de biopolímeros obtidas nos solos arenoso e argiloso (GENUCHTEN van, 1980). ....	47
Tabela 6: Dados gerados pela dinâmica do íon nitrato nos solos arenoso e argiloso pelas diferentes doses de biopolímero.....	54
Tabela 7: Dados gerados pela dinâmica do íon potássio nos solos arenoso e argiloso pelas diferentes doses de biopolímero.....	54

## 1. INTRODUÇÃO

A agricultura moderna tem por objetivo o incremento na produção agrícola, visando alcançar índices de produtividade nos cultivos e atender à demanda alimentar da população. Nesse sentido, a aplicação de fertilizantes, em cultivos, tem crescido ao longo dos anos, acompanhando o acréscimo de produtividade dos principais cultivos agrícolas. Destaca-se, nesse cenário, o incremento do uso de nitrogênio, fósforo e potássio. Porém, sabe-se que para o crescimento equilibrado desses cultivos, são necessários, não somente esses elementos, mas todos os nutrientes essenciais ao crescimento e produção.

A adubação visa suprir demandas nutricionais exigidas pelos cultivos e normalmente é feita por meio da aplicação de fertilizantes buscando-se fornecer quantidades de nutrientes requeridas pela planta no momento adequado, visando alcançar bons rendimentos e produtos de qualidade. Portanto, para o sucesso dessa prática é essencial que os solutos aplicados permaneçam disponíveis às plantas, principalmente em sua zona radicular (profundidade efetiva das raízes), nas camadas superficiais do solo, conhecida também como camada arável. Entretanto, em alguns casos a adubação não é manejada de forma adequada, utilizando-se elevadas quantidades de fertilizantes.

Outro aspecto, é que a ocorrência de excesso de água proveniente tanto da irrigação quanto da chuva, pode favorecer o deslocamento desses íons pelos processos de escoamento superficial, causando a contaminação de águas superficiais pela erosão hídrica e eutrofização; e de lixiviação para camadas profundas do solo, tornando os nutrientes indisponíveis às plantas e podendo, causar a contaminação de águas subterrâneas e acidificação de camadas do solo.

Apesar da correlação direta, até certo ponto, entre o aumento do consumo de fertilizantes e o aumento da produtividade, sabe-se que a eficiência agrônômica de grande parte dos fertilizantes encontra-se aquém do ideal para alcançar o uso racional de recursos naturais e uma melhoria na produtividade. Muitos fatores estão envolvidos na eficiência agrônômica dos fertilizantes, desde situações fisiológicas da própria cultura até condições ambientais. Nesse aspecto, cabe destacar a disponibilidade do nutriente em meio à solução do solo, tornando-se disponível para absorção e assimilação pelas plantas. Essa disponibilidade está diretamente correlacionada à presença de água no espaço poroso do solo, sendo que para grande parte dos nutrientes, há uma influência direta na sua dinâmica no solo.

Para evitar tais prejuízos ambientais, além de aspectos econômicos, como as perdas dos nutrientes, é importante conhecer a dinâmica desses nutrientes na sua forma iônica (solutos) em um perfil de solo, cuja dinâmica pode ser representada e interpretada pela obtenção de alguns parâmetros de transporte de solutos no solo. Como exemplo, dentre esses parâmetros, pode-se citar o fator de retardamento, que é definido como sendo a capacidade de adsorção do soluto pelo solo. Outro parâmetro utilizado é o chamado coeficiente de dispersão, o qual representa um movimento

proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução entre os poros de diferentes tamanhos, formas e direções.

Esses parâmetros que regem a dinâmica dos solutos no solo podem sofrer interferências da composição físico-química e mineralógica de cada tipo de solo, bem como, do conteúdo de matéria orgânica. A fração argilomineral desses solos pode ser composta por filossilicatos e óxidos de ferro e alumínio, o qual exercerá uma retenção ou dispersão dos íons, dependendo da quantidade de determinado mineral, e contribuirá com cargas negativas nas superfícies dos colóides.

Com intuito de melhorar essa disponibilidade dos íons na solução do solo para as plantas, uma técnica a tempo desenvolvida vem sendo aprimorada para uso na agricultura, que é o uso de polímeros visando a retenção de nutrientes no solo, e não somente a retenção da água como se conhecia dos usos iniciais dos polímeros. Com isso, reduzindo perdas por percolação, manutenção da água próximo ao sistema radicular e aumento da disponibilidade de nutrientes. Os polímeros podem ser categorizados como de origem química, vegetal ou uma mistura químico-vegetal e apresentam capacidade de retenção hídrica entre 200 a 700 vezes de seu peso em água, capacidade de troca catiônica variando de 400 a 2000 mmol<sub>c</sub> por grama e durabilidade entre 6 meses a 10 anos no solo.

Sabendo-se que os nutrientes, quando dissolvidos na solução do solo ficam mais disponíveis às plantas na forma iônica, o entendimento da sua dinâmica no perfil do solo, é importante, pois auxiliará no processo de redução de sua lixiviação para camadas subsuperficiais, aumento da permanência e disponibilidade para as plantas e, conseqüentemente, maior absorção pelo sistema radicular, propiciando às plantas melhores condições para alcançarem os potenciais produtivos.

Sendo assim é de interesse conhecer o funcionamento desse sistema complexo e poder aplicá-lo para que se obtenha uma melhoria de resultados buscando a eficiência dos fertilizantes e aumento de produtividade.

## **2. OBJETIVO PRINCIPAL**

Avaliar a influência do biopolímero (à base de amido) em aspectos físico-hídricos do solo, bem como, avaliar a dinâmica de nutrientes (nitrogênio e potássio), em diferentes tipos de solo, acondicionados em colunas, na presença de biopolímero.

### **2.1. Objetivos específicos**

- a. Avaliar propriedades físico-hídricas do solo, mediante a elaboração da curva de retenção, em dois solos distintos, mediante diferentes doses do biopolímero;
- b. Obtenção de parâmetros de transporte dos nutrientes nitrogênio e potássio, por meio de ajustes numéricos da curva de distribuição de efluentes (*Breakthrough Curves (BTC)*), a fim de entender sua dinâmica, na presença de biopolímero;





### **3. HIPÓTESES DA PESQUISA**

A hipótese central dessa pesquisa é que o biopolímero, à base de amido, causa alterações nas características físico-hídricas, em distintos solos, em diferentes doses, bem como, causa alteração na dinâmica que rege os íons nitrogênio e potássio. A outra hipótese é que a utilização do modelo de simulação Hydrus-1D possibilitará auxiliar de forma prática e rápida no manejo eficiente e sustentável da água de irrigação e fertilizantes, possibilitando economia de recursos e redução de impactos ambientais.



## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. Polímeros na agricultura**

O desenvolvimento de polímeros à base de poliacrilamida iniciou-se na década de 1950 por uma empresa americana (P&G). Na época, a capacidade de retenção de água deionizada não ultrapassava 20 vezes a sua massa (Xu et al, 2018). Com a expiração da patente, na década de 1970, uma empresa britânica melhorou as propriedades de retenção de água do polímero, elevando a capacidade de retenção de 20 para 40 vezes e de 40 para 400 vezes no ano de 1982 (Xu e al, 2018). No entanto, o produto não alcançou êxito, como esperado, principalmente devido ao elevado custo, o que inviabilizava a sua utilização na agricultura, bem como, pela escassez de pesquisas para fomentar as recomendações de uso e aplicação dos polímeros para fins agrícolas (Wofford e Koski, 1990). As poliacrilamidas, não são degradadas biologicamente, por isso, uma vez aplicadas ao solo sofrem uma paulatina degradação ou dissociação por ação física do cultivo, dos raios ultravioletas do sol e de um contínuo fracionamento, que gira em torno de 10% em solos cultivados continuamente por meio dos implementos agrícolas (Azzam, 1983).

Os polímeros desenvolvidos a época eram constituídos de cadeia longa de unidades estruturais repetidas, chamados monômeros. Essa polimerização ocorre quando duas ou mais moléculas pequenas combinam-se para formar moléculas maiores (Cotthem, 1988).

Os monômeros, que constituem a cadeia dos polímeros, possuem grupos funcionais, geralmente carboxílicos, carregados negativamente (Cotthem, 1988). Em contato com água, os grupos carboxílicos dos polímeros dissociam-se parcialmente em íons carboxílicos de carga negativa (Figura 1).

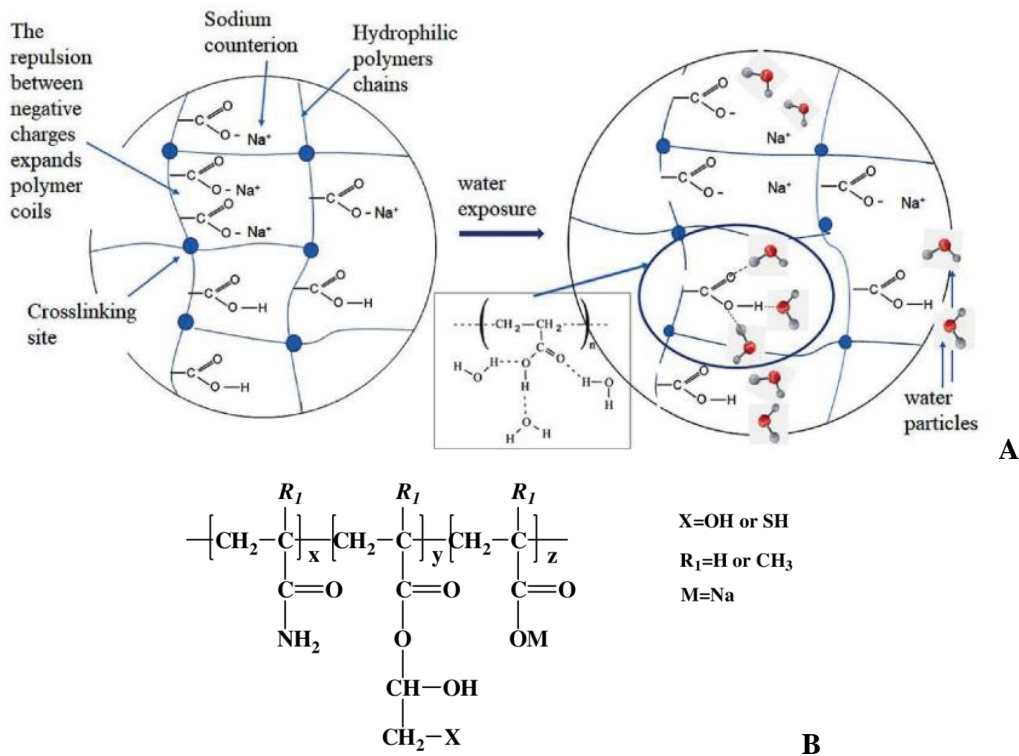


Figura 1: Representação esquemática da estrutura conectada de um polímero superabsorvente composto por ácido poliacrílico neutralizado com sódio (Fonte: Grabowska-Polanowska et al., 2021) (A) e representação química de um polímero base de poliacrilamida (Fonte: Boulton et al., 2001) (B).

Este processo causa um enriquecimento de cadeias moleculares com grupos iônicos de cargas iguais, com a tendência a repelir-se entre si. Como resultado deste processo, o volume da cavidade do polímero aumenta, originando maior possibilidade de armazenamento de água. Devido à estrutura reticular tridimensional, os polímeros se transformam em um gel, unindo as moléculas de água pelas ligações das pontes de hidrogênio (Stockhausen, 1995).

Resultados indicam que a adição de polímeros ao solo poderia obviamente aumentar a retenção de água no mesmo, atribuindo isso à estrutura tridimensional de ligações cruzadas do polímero que pode absorver e reter até 400 vezes o seu peso em água (Orikiriza et al., 2009). Segundo Fang et al (2019), os polímeros sintéticos possuem forte capacidade de adsorção e complexação pelos seus grupos funcionais hidrofílicos, como grupos hidroxil, carboxil, amida e sulfônicos. A solução de água entra facilmente na rede interna aumentando a superfície do polímero e formando uma camada bloqueadora de água entre as partículas do solo (poros), quando a cadeia molecular incha sob a estrutura tridimensional reticulada, pode-se observar o impedimento da movimentação da solução do solo para o ambiente, mantendo assim a umidade do solo por mais tempo (Huttermann et al., 2009).

Durante a experimentação de Spitalniak et al (2019), observaram que durante os primeiros 5 dias, a taxa de evaporação do solo com uso de polímeros diminuiu, isso pode ser explicado com base no levantamento hidráulico e na condutividade hidráulica do solo, onde esses mesmos autores

observaram que a elevação hidráulica era responsável pelo reabastecimento noturno de água nas camadas superiores do solo que foram esgotadas durante o dia, porém com o uso do polímero essa redução de água nas camadas superiores eram menores e assim havia melhor reabastecimento da água na camada superficial do solo, além da manutenção dessa umidade por mais tempo.

Em inúmeras pesquisas foi possível observar melhorias no uso da água, reduzindo as perdas de água por infiltração e evaporação, aumentando a duração da presença de água no solo, o que poderia melhorar a vida útil e a qualidade das plantas (Bakass et al., 2002; Abedi-Koupai e Asadkazemi, 2006; Agaba et al., 2010). Além disso, a utilização de polímero no solo pode adsorver e liberar, além de água, os elementos nutricionais para as plantas que também podem ser disponibilizados lentamente com a redução do volume de água (Ni et al., 2010; Agaba et al., 2010).

Zhao et al. (2019) destacaram que as plantas possuem facilidade de extrair a água necessária do polímero para sua sobrevivência e que ocorreu o crescimento das raízes das plantas por dentro dos grânulos do polímero hidratado, promovendo maior superfície de contato entre as raízes, água e nutrientes.

Porém a forma de aplicação e localização do polímero em relação às raízes das plantas parece ser muito importante, como observado por Kazeminejadfard e Hojjati (2018) que concluíram que a quantidade de água do polímero disponível para as plantas está muita em função do contato das raízes com os grânulos na forma hidratada do polímero no solo.

Segundo Oliveira et al. (2004), à medida em que se aumenta a concentração do polímero nos solos, ocorre uma maior retenção de água, principalmente nos potenciais matriciais mais elevados. Ainda segundo os mesmos autores, o uso do polímero contribuiu para aumentar a retenção de água nos solos de texturas franco-argilosa e argilosa, até o potencial matricial de  $-1,0$  MPa.

De maneira geral, em toda a cadeia agrícola, a aplicação de polímeros pode ser realizada na forma de aditivos, revestimentos de sementes, imersões de raízes e assim por diante (Zohuriaan-Mehr e Kabiri, 2008), como o polímero pode aliviar o ônus da escassez de água, o uso adequado está em áreas áridas e semiáridas (Bakass et al., 2002; Zohuriaan-Mehr e Kabiri, 2008; Han et al., 2010), tendo efeito positivo na retenção de água em vários tipos de solos, podendo melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, com vistas a aumentar sua capacidade de retenção de água e retenção de nutrientes no solo, atrasar o tempo para atingir o ponto de murcha permanente, prolongar a sobrevivência das plantas sob estresse hídrico (Viero et al., 2002; Abedi-Koupai e Asadkazemi, 2006; Oriquiriza et al., 2009; Fernandes et al., 2019).

#### **4.2. Biopolímeros na agricultura**

Os biopolímeros (ou polímeros orgânicos) foram desenvolvidos pela primeira vez junto ao United States Department of Agriculture (USDA), introduzindo acrilonitrila (AN) em amido de milho

e saponificando o produto (Baidakova et al., 2019). Embora atualmente os polímeros que consistem em ácido poliacrílico totalmente sintético dominem o mercado porque são mais baratos de produzir, a pesquisa sobre biopolímeros à base de amido é de crescente interesse (Jyothi, 2010; Zohuriaan-Mehr e Kabiri, 2008). A preocupação com a disposição de resíduos, o aumento dos preços dos estoques de fontes petroquímicas e o desejo de utilizar recursos renováveis estão gerando esse interesse. Para se tornar mais competitivo, a alta absorção de água e a maior durabilidade dos biopolímeros são de grande importância. Sabe-se da literatura (Buchholz & Graham, 1998) que o nível de reticulação deve, portanto, ser otimizado, aprimorando essas demandas. A neutralização pela adição de hidróxido de sódio ou potássio substitui os íons  $H^+$  dos grupos carboxílicos pelo  $Na^+$  ou  $K^+$ . Em contato com a água, esses íons de sódio ou potássio são hidratados, o que reduz sua atração pelo íon carboxilato. Isso permite que o íon sódio ou potássio se movam mais livremente dentro da rede, o que contribui para a força osmótica da difusão da água no biopolímero (Saruchi et al., 2019). Como tal, a neutralização aumenta a capacidade de absorção de água. Esses novos polímeros sofrem decomposição pelas atividades enzimáticas de microrganismos, vírus, bactérias e outros seres biológicos, onde a decomposição é catalisada, diminuindo assim seu tempo de vida no ambiente (Johnston et al., 2019).

Diferentemente de polímeros sintéticos que são constituídos de monômeros, os biopolímeros constituem-se de cadeias poliméricas hidrofílicas reticuladas, devido a adição de dois ou mais monômeros distintos como citado anteriormente, formando também uma estrutura de rede tridimensional, nesse caso, os diferentes monômeros de amido e vinila, são os mais interessantes, pois contêm várias funcionalidades hidrofílicas em sua estrutura, como grupos hidroxila e carboxila. Relatórios amplos da literatura e patentes mais antigas e recentes (Johnston et al., 2019; Chambers, 2010) podem ser encontrados na produção de biopolímeros à base de amidos, por exemplo a partir de trigo, milho ou batata (Saruchi et al., 2019; Heise et al., 2019; Neamjan et al., 2018).

Alguns biopolímeros também são conhecidos por polímeros superabsorventes (SAP) que podem reter até 1000 vezes seu peso em água, o que demonstra uma importante evolução observada nessa tecnologia. Devido aos grupos funcionais hidrofílicos presentes na rede polimérica do SAP e as redes cruzadas entre as cadeias poliméricas que evitam a dissolução do SAP em água e soluções aquosas esse apresenta características interessantes para o uso na agricultura. Hidrogéis especiais como materiais superabsorventes também são utilizados em meios de liberação controlada, usos higiênicos para absorver urina e sangue, bandagens para absorver fluidos cirúrgicos e remédios para sistemas de administração de medicamentos. Na agricultura os SAPs são utilizados na forma de grânulos para reter a umidade do solo em áreas áridas (Zohuriaan-Mehr et al, 2010), nesse contexto o SAP exibe um grau de flexibilidade semelhante ao de um tecido devido ao seu enorme teor de água.

Um SAP ideal deve atender a vários requisitos (dependendo de sua aplicação) o que incluem uma taxa regulável de adsorção e absorção, alta absorção quando exposta à carga, alta fração de gel após reticulação (Yu, et al, 2011), relação custo-benefício (Xiao et al, 2017), excelente durabilidade e

estabilidade após o inchaço ou durante o armazenamento, inodoro, alta biodegradabilidade, não tóxico e capacidade de reumedecimento, ou seja, a capacidade de liberar completamente o líquido absorvido em função do tempo e reabsorver mais de uma vez (Zohuriaan-Mehr et al, 2010). O mecanismo de intumescimento no SAP pode ser descrito através do mecanismo de adsorção e absorção. No mecanismo de absorção, o solvente ou molécula de água penetra na estrutura da rede polimérica do SAP e a reticulação entre as cadeias se expande. Portanto, a nova estrutura molecular tem uma força de contração elástica. Por outro lado, no mecanismo de adsorção, a água é adsorvida na superfície da rede polimérica devido às ligações de hidrogênio e interações iônicas. Os átomos com pares solitários são suscetíveis a formar uma ligação de hidrogênio com as espécies doadoras de prótons, motivo esse pelo que os grupos hidroxila ou ácido carboxílico presentes na superfície do SAP mostram afinidade com a molécula de água (Buchholz et al, 1998).

Assim, à medida que o número de átomos com pares solitários (oxigênio ou nitrogênio) na superfície aumenta, a capacidade de adsorção do SAP aumenta, o que determina o tempo necessário para a absorção da água. Portanto, a tecnologia de adsorção desempenha um papel vital na decisão da capacidade total de absorção de água no intervalo de tempo estipulado (Mignon et al 2017). Uma das principais formas de aumentar a taxa de inchaço é elevar a porosidade no SAP (Mignon, 2016), que pode ser obtida por meio da saponificação das cadeias dos polímeros, outra alternativa é a reticulação de superfície dos polímeros, que é um dos métodos mais bem relatados para aumentar a superabsorção (Kang et al, 2017 e Azizi et al, 2018).

Nesse contexto temos também o amido que é o polissacarídeo mais abundante, natural, renovável, biocompatível e não tóxico produzido pelas plantas. As principais fontes são mandioca, trigo, arroz, milho ou milho e batatas (Razmjou et al, 2013). Os grupos hidroxila no esqueleto do amido são abundantes, tendo uma alta afinidade com outros grupos hidroxila e, portanto, formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água. A gelatinização do amido permite a interação de cadeias de amido e uma molécula de água. Como resultado, as cadeias se separam e os grânulos de amido incham., e finalmente, o grânulo se rompe e o amido se dispersa na água formando um estado coloidal viscoso (Zhang et al, 2014). Para preparar materiais com alta capacidade de absorção de líquidos, o amido cru é incorporado a polímeros mais hidrofílicos, pois o amido não é tão hidrofílico devido à sua estrutura granular. A modificação química, física ou bioquímica dos amidos aumenta sua versatilidade em vários campos (Yabuki et al, 2018).

Uma dessas aplicações envolve a utilização de SAP à base de amido no campo da agricultura. Enormes pesquisas foram relatadas sobre a preparação de SAP à base de amido em combinação com vários outros polímeros sintéticos, bem como biopolímeros (como polissacarídeos e proteínas). Além dessa evolução, o uso de diferentes classes de polímeros melhorou consideravelmente as propriedades e aplicabilidade do SAP à base de amido (Pelto et al, 2017). No



entanto, no campo da agricultura, o SAP de base biológica tem importância e vantagens significativas porque possuem propriedades físico-químicas e biológicas únicas e desejáveis (ou seja, biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e algumas atividades biológicas) que estimulam seu uso na preparação de diferentes materiais para diferentes aplicações (Yabuki et al, 2018).

A água alimenta as plantas com nutrientes para sua taxa de crescimento efetiva. As características de assimilação de água dos materiais SAP e sua aplicação no campo agrícola têm sido amplamente adotadas para diminuir vários problemas agrícolas (Mudiyanselage e Neckers, 2008). O SAP libera água para as plantas quando o solo ao redor da zona radicular das plantas começa a secar realizando assim a manutenção da sobrevivência em condições ambientais. Eles absorvem água durante as estações chuvosas e a liberam durante o período de seca. O fornecimento de água pela mistura de solo e SAP segue um mecanismo de duas etapas em que a secagem do polímero ocorre em primeiro lugar, enquanto a última etapa envolve a secagem do solo. Também ficou evidente que o solo contendo SAP retém água por um período mais longo do que o solo sem SAP.

A secagem do solo é geralmente controlada pelo mecanismo de evaporação da água enquanto que o solo com SAP introduz mais um mecanismo no qual a evaporação da água é retardada pelo efeito do processo de difusão da água para sair do leito polimérico (Qiao et al, 2016). A liberação controlada da água é o conceito essencial a ser lembrado quando se utiliza um SAP em aplicações agrícolas.

O SAP influencia a permeabilidade do solo, densidade, estrutura, textura, evaporação e taxas de infiltração de água através dos solos. Especificamente, o SAP reduz a frequência de irrigação e a tendência de compactação, interrompe a erosão e o escoamento da água, elevando a aeração do solo e a atividade microbiana (Mudiyanselage e Neckers, 2008). Em áreas áridas, o uso de SAP no solo arenoso (meio macroporoso), visando elevar a capacidade de retenção de água por esses solos, pode ser um dos meios mais rápidos e eficientes para melhorar a qualidade das plantas (Qiao et al, 2016).

O SAP pode ser considerado como “reservatórios de água em miniatura” no solo. A água será retirada desses reservatórios mediante a demanda da raiz por diferença de pressão osmótica. Os hidrogéis SAP também atuam como um sistema de liberação controlada de alguns nutrientes, por meio da absorção desses nutrientes dentro da estrutura polimérica e mantendo-os firmemente até a sua dissolução. Assim, as plantas ainda podem acessar alguns dos nutrientes adicionados ao solo por meio dos fertilizantes por um longo tempo, resultando em melhor crescimento dessas (Van den Heede et al, 2018). Além disso, SAP na agricultura pode ser usado como materiais de retenção na forma de aditivos de sementes (para auxiliar na germinação e estabelecimento de mudas), revestimentos de sementes, imersão de raízes e para imobilizar reguladores de crescimento de plantas (Chaithra et al, 2018) ou agentes protetores para liberação controlada (Zhang et al, 2011).

Derivados de celulose solúveis em água são frequentemente utilizados para preparar SAPs, por exemplo, SAPs baseados em carboximetilcelulose (CMC) foram sintetizados isoladamente e em misturas de CMC/montmorilonita (MMT), por meio de irradiação de feixe de elétrons ou irradiação gama de soluções mistas de CMC/MMT com N,N'-metileno-bisacrílico (MBA) ou ácido acrílico (AA) e MBA. Em ambos os casos, foram obtidos SAPs com alto grau de intumescimento, no entanto, foi demonstrado que o grau de intumescimento diminui com o aumento do teor de MMT nos SAPs. Os autores enfatizam, neste contexto, que o hidrogel MMT a 1% pode ser considerado um material de gerenciamento de água para agricultura e horticultura em áreas desérticas e propensas à seca (Ye et al, 2021).

Em trabalho de Guo et al (2022), hidrogéis superabsorventes à base de CMC foram sintetizados a partir do sal de sódio CMC (CMC-Na), AA e AMPS (Figura 2) para aumentar sua absorção de água e tolerância à salinidade visando as aplicações para o condicionamento do solo em áreas que sofrem de seca e salinização do solo.

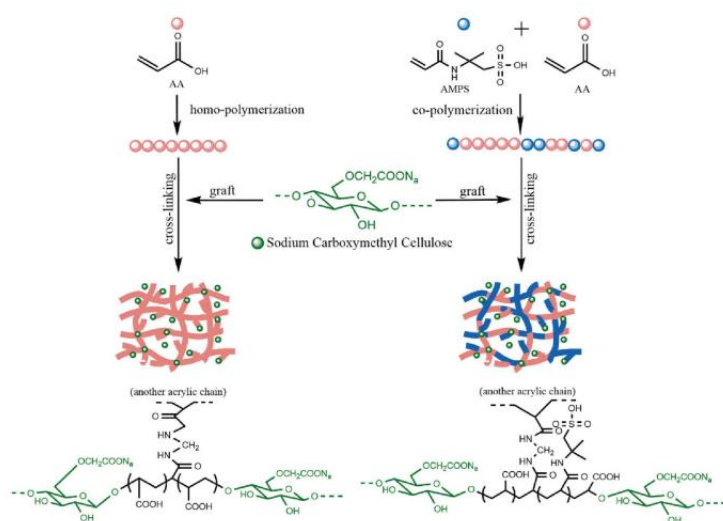


Figura 2: Esquema da síntese de SAPs baseados em CMC tolerantes a sal (Fonte: Guo, et al, 2022).

Baseado na patente de Olson et al. (2018), atualmente como opção para utilização de biopolímero, com características SAP, na agricultura visando o gerenciamento de água no solo encontra-se no mercado um produto natural, denominado ZEBa que permanece no solo por aproximadamente um ano, ou mais, dependendo do nível de atividade microbiana. Sendo esse derivado de um amido, ele é fonte de alimento para a biota do solo, sendo ambientalmente inofensivo, facilmente biodegradável e inodoro. Esse produto é composto de moléculas de glicose que são quimicamente ligadas para tornarem-se insolúveis em água, e cada pequena partícula retém até 700 vezes seu peso em água. Outra possível vantagem da utilização desse produto natural é que ele não

retém fortemente a água, como as poliacrilamidas que foram desenvolvidas para itens de higiene pessoal e que são vendidas como aditivo de solo.

Apesar do conhecimento existente acerca dos biopolímeros, a informação sobre algumas propriedades da tecnologia ainda é escassa, como a determinação da capacidade de absorver, reter e disponibilizar água em condições em que haja a presença de forças mecânica e química contrárias a expansão do material, no caso desse trabalho, avaliar a capacidade de retenção de água do biopolímero no solo e na presença de diferentes íons.

### **4.3. Água e nutrientes na agricultura**

O solo é considerado um meio poroso constituído por três componentes: uma matriz sólida, uma fase gasosa e uma fase líquida. A água no solo ocupa o espaço poroso que surge do arranjo físico das partículas sólidas, e é intercambiável com a fase gasosa (Hillel, 1998).

Com o uso intensivo de água pela agricultura (79,2%) (ANA, 2018), a utilização de técnicas agrícolas que visem o uso racional desse recurso, passa a ter um aspecto fundamental, principalmente na manutenção da disponibilidade da água no solo.

A água desempenha papel fundamental na vida das plantas. Para cada grama de matéria orgânica produzida pela planta, aproximadamente 500 g de água são absorvidos pelas raízes, translocados pelas plantas e perdidos para atmosfera. A água é o principal constituinte do tecido vegetal, representando 50% da massa fresca nas plantas lenhosas e cerca de 80 a 95% nas plantas herbáceas. Na planta, a água atua como reagente no metabolismo vegetal, transporte e translocação de solutos, na turgescência celular, na abertura e fechamento dos estômatos e na penetração do sistema radicular. Mesmo um pequeno desequilíbrio nesse fluxo de água pode causar déficits hídricos e mau funcionamento severo de inúmeros processos celulares (Taiz; Zeiger, 2004).

Existem vários índices que podem ser utilizados para expressar a quantidade de água no solo e, a partir deles, pode-se determinar o déficit hídrico no solo, como por exemplo, quantidade total de água armazenada (QTA), capacidade de armazenamento de água disponível (CAD), fração de água disponível (FAD) e fração de água transpirável no solo (FATS). No conceito da FATS, assume-se que o conteúdo de água no solo, utilizado pela planta para a transpiração, varia entre o conteúdo de água no solo na capacidade de campo, quando é máxima, e o conteúdo de água no solo quando a transpiração da planta é igual a 10% da máxima (Sinclair; Ludlow, 1986).

Em relação a nutrientes na agricultura, pode-se dizer que o nitrogênio (N) é o nutriente responsável pelo crescimento das plantas, por meio da produção de novas células e tecidos. O nitrogênio promove a formação de clorofila, que é um pigmento verde encontrado nas folhas e que captura a energia do sol. A clorofila combina  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  formando açúcares, que a planta necessita para o seu crescimento e produção de grãos e frutos. A clorofila é composta de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e magnésio (Mg); destes, somente o nitrogênio e o

magnésio são oriundos do solo. As plantas deficientes em N apresentam as folhas com uma coloração verde-pálida ou amarelada devida à falta de clorofila. As plantas absorvem e utilizam o nitrogênio em duas formas iônicas: a nítrica ( $\text{NO}_3^-$ ) e a amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), sendo a preferência da planta é pela forma nítrica. A "absorção de amônia" ocorre rapidamente quando se aplica amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ), ou quando a uréia é hidrolisada. Toda a amônia é convertida em  $\text{NH}_4^+$  que é adsorvido pelo solo, como acontece com os outros cátions  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  como o  $\text{NH}_4^+$  é adsorvido pelo solo, ele é mais resistente às perdas por lixiviação. Os íons  $\text{OH}^-$ , oriundos desta reação, são os responsáveis pelo aumento do pH do solo, logo após a aplicação do produto. Entretanto, o pH cai rapidamente à medida que se verifica a nitrificação: este processo consiste na oxidação da amônia ( $\text{NH}_3$ ) em nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), com a formação intermediária de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), sob a ação de bactérias: as nitrossomonas e as nitrobactérias.

Outro nutriente de importância para os cultivos é o potássio (K). Ao contrário de outros nutrientes, o potássio não forma compostos nas plantas, mas permanece livre para "regular" muitos processos essenciais. Os teores são elevados nas folhas e mesmo nas partes colhidas, com exceção de grãos amiláceos. O potássio é absorvido como  $\text{K}^+$  pelas plantas e o nutriente se mantém nesta forma, sendo o mais importante cátion na fisiologia vegetal. Não fazendo parte de compostos específicos, a função do potássio não é estrutural. Destacam-se o papel de ativador de funções enzimáticas e de manutenção da turgidez das células. O potássio é extremamente móvel na planta, ocorrendo transporte a longas distâncias. É comum o potássio de folhas velhas ser redistribuído para folhas novas. Órgãos novos das plantas são supridos preferencialmente e, assim tecidos meristemáticos e frutos novos têm altos teores de potássio.

#### **4.4. Aspectos sobre os íons nitrato e potássio**

O nitrogênio (N) é um importante nutriente para plantas, sendo essencial para o crescimento; porém a sua aplicação excessiva pode causar poluição no ar, no solo e da água (Wick et al., 2012). O ciclo de nitrogênio percorre naturalmente a água, o ar e o solo pelos processos de fixação, nitrificação e desnitrificação, e facilita a síntese de compostos essenciais como os aminoácidos, proteínas, nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (Tripathi, 2009). O nitrato é a forma de nitrogênio mais oxidado em solos não inundados, o qual pode ser absorvido pelas plantas ou lixiviado para águas subterrâneas após intensa precipitação ou irrigação (Nakagawa et al., 2012).

A lixiviação de nitrato é um fenômeno físico favorecido pela energia de adsorção envolvida nas partículas do solo e pela alta solubilidade em água, fazendo com que o ânion siga a frente de molhamento do solo, e assim, pode mover-se para baixo sob chuva intensa ou irrigação ou para cima por capilaridade durante as estações secas (Ceretta et al., 2002; Muchovej and Rechcigl, 1994). A lixiviação também está fortemente relacionada a textura, ao conteúdo de água no solo e a disponibilidade do íon (He et al.,

2011), e pode aumentar as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  para valores maiores do que  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio nas águas subterrâneas, tornando-as inadequadas para consumo humano (FUNASA, 2001).

O consumo de água com altas taxas de nitrato está associado ao desenvolvimento de doenças estomacais em adultos e de meta-hemoglobinemia (meta-Hb) em recém-nascidos (Addiscott, 2006). Portanto, encontrar maneiras de controlar a aplicação do fertilizante nitrogenado, para aumentar a eficiência do uso e obter altas produções das culturas, é essencial.

O potássio (K) age como catalisador de algumas reações enzimáticas, e está envolvido com a turgidez das células, abertura e fechamento dos estômatos, e no processo de síntese, acumulação e transporte de carboidratos nas plantas (Carrijo et al., 2004). É um íon móvel nos solos e, como tal, quantidades significativas podem ser perdidas por lixiviação, afetando a eficiência dos fertilizantes aplicados (Alfaro et al., 2004b). O aumento dos custos com fertilizantes e questões relacionadas à qualidade das águas subterrâneas estão trazendo impactos econômicos e ambientais (Sharma and Sharma, 2013). O íon tem recebido pouca atenção, pois sua lixiviação não resulta diretamente em eutrofização (Alfaro et al., 2004a).

A fração solúvel em água de  $\text{K}^+$  está prontamente disponível para as plantas e é propensa à lixiviação, especialmente em solos de textura arenosa (Sharma and Sharma, 2013). Pieri and Oliver (1986) concluíram que o risco de perdas por lixiviação de potássio sob condições tropicais úmidas era muito alto, especialmente quando doses elevadas de fertilizantes eram aplicadas em solos com drenagem livre e com baixa capacidade de troca de cátions. Para Kolahchi and Jalali (2006), uma das justificativas para se estudar a movimentação do potássio no solo está na sua implicação em relação à eficiência do uso do fertilizante, além disso, as concentrações do elemento podem aumentar substancialmente nas águas subterrâneas pelo processo de lixiviação em áreas usadas para fins agrícolas.

Além disso, a lixiviação deste nutriente pode elevar a concentração de potássio na água acima do limite para água potável de  $12 \text{ mg L}^{-1}$  (Griffioen, 2001; World Health Organization, 2011). A extensão da lixiviação depende de vários fatores, incluindo textura, quantidade de potássio aplicado, número de fontes para lixiviação do íon, como eventos de precipitação e irrigação, dos quais uma ampla informação está disponível na literatura (Kayser et al., 2007; Rosolem et al., 2010).

#### **4.5. Dinâmica de solutos no solo**

Os estudos da dinâmica dos solutos não proporcionam somente um meio de determinação do fluxo no solo, mas devem dar uma explicação física do fenômeno que ocorre na percolação, na troca e adsorção de íons, para o movimento de fertilizantes minerais e outros sais (Nielsen; Biggar, 1961).

Pelo fato de se lidar com o movimento simultâneo da água e de um respectivo soluto no solo, considera-se que o transporte desses solutos é uma consequência da convecção, ou seja, do fluxo de massa (movimento laminar ou viscoso da solução no solo) e da difusão (movimentação térmica dos solutos dentro da solução). O entendimento desses dois componentes do processo de transporte, que

ocorrem simultaneamente, é fundamental para o estabelecimento de práticas de manejo para o controle do movimento de solutos no solo (Bresler, 1981).

Para tanto, a fim de descrever o movimento da água no solo geralmente é utilizada a equação de Richards, a qual é uma combinação da equação de Darcy e a equação da continuidade (eq. 1).

$$\frac{\partial \theta}{\partial h} \frac{\delta h}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left( K(\theta) \frac{\delta h}{\delta t} \right) - S \quad (1)$$

em que:

- $\theta$ - conteúdo de água no solo com base em volume,  $L^3 L^{-3}$
- $h$ - tensão da água no solo,  $M L^{-1} T^{-2}$
- $K$ - condutividade hidráulica do solo,  $L T^{-1}$
- $t$ - tempo,  $T$
- $z$ - profundidade,  $L$
- $S$ - sumidouro,  $L^3 L^{-2} T^{-1}$

Já no transporte de solutos, é utilizada a equação de Advecção-Dispersão (ADE) (Toride, et al., 1999), que é expressa em uma dimensão apenas (eq. 2). Observar que ambos estão em uma única dimensão.

$$R \frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\delta}{\delta z} \left( J_w C - \theta D \frac{\delta C}{\delta z} \right) + \theta R_s \quad (2)$$

em que:

- $\theta$ - conteúdo de água no solo com base em volume,  $L^3 L^{-3}$
- $C$ - concentração do soluto,  $M L^{-3}$
- $t$ - tempo,  $T$
- $z$ - profundidade,  $L$
- $J_w$ - densidade de fluxo,  $L S^{-1}$
- $R_s$ - sumidouro (transformação, mineralização, entre outros),  $M L^{-2} T^{-1}$
- $R$ - fator de retardamento, adimensional

O coeficiente de dispersão (eq. 3) é geralmente assumido como sendo uma função da velocidade do fluido, cujo valor pode ser obtido pela relação entre o fluxo de água no solo e a umidade volumétrica:

$$D = \lambda \cdot v \quad (3)$$

em que:

- $\lambda$ - dispersividade do meio poroso, L
- $v$ - velocidade da água no poro, L T<sup>-1</sup>

No qual  $v$  pode ser obtido pela divisão da densidade de fluxo ( $q$ ) pela umidade ( $\theta$ ).

O número de Peclet (eq. 4) é um parâmetro adimensional utilizado no estudo da difusão através de um meio poroso, utilizado para determinar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transporte de solutos (Roth, 1996; Gonçalves, 2008), exprimindo a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão molecular. Pequenos valores do número de Peclet indicam que o transporte de difusão domina sobre o transporte de convecção. Para maiores valores do número de Peclet, o transporte de convecção-dispersão sobrepõe em relação à difusão (Wang, 2002; Gonçalves, 2008).

$$P = \frac{v \cdot L}{D} \quad (4)$$

em que:

- $v$ - velocidade da água nos poros, L T<sup>-1</sup>
- $L$ - comprimento da coluna de solo, L
- $D$ - coeficiente de dispersão, L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>

O fator de retardamento ( $R$ ) (eq. 5) representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução, representando, portanto, a interação entre o soluto e a fase sólida do solo.

$$R = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\theta} \quad (5)$$

em que:

- $R$ - fator de retardamento (adimensional)
- $\rho$ - densidade do solo, M L<sup>-3</sup>
- $K_d$ - coeficiente empírico de distribuição (igual a zero quando não há interação entre o soluto e o solo – adimensional)
- $\theta$ - conteúdo volumétrico de água, L<sup>3</sup> L<sup>-3</sup>

#### 4.6. Modelagem: aspectos físico-hídricos e curva de distribuição de efluentes (Breakthrough curve)

As propriedades hidráulicas do solo podem ser descritas pelas equações de van Genuchten (1980) (eqs.6 a 9):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (6)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[ 1 - (1 - S_e^{1/m})^n \right]^2 \quad (7)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (8)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (9)$$

em que:

$\theta_r$ - conteúdo de água no solo residual,  $L^3 L^{-3}$

$\theta_s$  - conteúdo de água no solo saturado,  $L^3 L^{-3}$

$\alpha$  - parâmetro do ajuste da curva de retenção do solo,  $L^{-1}$

$n$  e  $m$  - parâmetros do ajuste da curva de retenção do solo, adimensionais

$K_s$  - condutividade hidráulica saturada,  $L T^{-1}$

$S_e$  - saturação efetiva, adimensional

A equação de Richards (eq.10) é descrita para resolver o fluxo de água saturada unidimensional no solo (Richards, 1931; Šimůnek et al., 2006):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (10)$$

em que:

$h$  - potencial de pressão da água, L

$\theta$  - conteúdo de água no solo,  $L^3 L^{-3}$

$t$  - tempo, T

$z$  - coordenada vertical, L

$S$  - sumidouro que representa a absorção de água pelas raízes ou outra fonte,  $L^{-1}$

$K(h)$  - condutividade hidráulica não saturada,  $L T^{-1}$



Conforme visto anteriormente, a eq.2 é a mais utilizada para descrever o transporte de solutos no solo. Soluções analíticas dessa equação têm sido desenvolvidas para um número específico de condições de contorno e para vários problemas importantes da ciência do solo, os quais envolvem a estimativa de parâmetros de transporte baseados no ajuste dessas soluções ou em modelos alternativos para medir curvas de eluição a partir de experimentos de deslocamento miscível.

A solução para a equação de convecção-dispersão sujeita a esses valores iniciais e de condições de contorno pode ser obtida pela eq. 11 (Nielsen & Biggar, 1963; van Genuchten e Wierenga, 1986):

$$\frac{c(x,t)-c_i}{c_0-c_i} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx-vt}{\sqrt{4DRt}}\right) + \frac{1}{2} e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx+vt}{\sqrt{4DRt}}\right) \quad (11)$$

em que:  $\operatorname{erfc}(u)$  é a função erro complementar.

Deve-se notar que quando “u” assumir valores negativos  $\operatorname{erfc}(u)$  o procedimento do cálculo retornará uma mensagem de erro. Para contornar esse problema utiliza-se a relação (eqs. 12 e 13):

$$\operatorname{erfc}(-u) = 1 + \operatorname{erf}(u) \quad (12)$$

$$\operatorname{erf}(-u) = -\operatorname{erf}(u) \quad (13)$$

Os parâmetros de transporte (D, R e v) podem ser obtidos mediante um ajuste numérico pelo modelo (**ST**udio of **AN**alytical **MO**DEls) (versão 2.2.) (Šimůnek, 1999), diante da minimização da soma dos quadrados dos desvios, medidos na eq. 11.

#### 4.7. Código CFITIM

Os estudos com abordagem de dinâmica de solutos têm sido feitos mediante a aplicação de modelos matemáticos que realizam a resolução da equação diferencial de transporte dos solutos (eq.11) em relação ao avanço da interface líquido deslocadora com a matriz do solo. Um dos elementos que evidenciam essa relação (solute-solo) é a análise dos parâmetros de transporte de solutos, cujos valores são obtidos pelas chamadas “Breakthrough Curves (BTC)” ou Curvas de Distribuição de Efluentes, realizadas em laboratório a partir de uma coluna de solo saturada (Araujo et al., 2000; Miranda et al., 2005; Moradzadeh et al., 2014; Pinho and Miranda, 2014; Rivera et al., 2008, 2006; Rossi et al., 2007; Silva et al., 2016, 2015; Šimůnek et al., 2008).

A aplicação de modelos computacionais utilizando-se dados coletados e observados em ensaios de deslocamento de solutos em colunas constitui instrumento para o entendimento da dinâmica de solutos no solo (Melo et al., 2006). Um exemplo desses modelos é o software STANMOD (**ST**udio of **AN**alytical **MO**DEls) (Šimůnek et al., 1999), além de verificar o ajuste numérico, fornece também

os parâmetros de transporte como o fator de retardamento e o número de Peclet. O programa possui diversos modelos analíticos de transporte de solutos, sendo um deles o código CFITIM (van Genuchten, 1981), para prever ou analisar dados medidos da BTC (curvas de concentração versus tempo) em termos da equação de advecção-dispersão unidimensional, com ou sem equilíbrio físico ou químico.

A obtenção dos parâmetros de transporte pelo código CFITIM é realizada utilizando uma abordagem de otimização de mínimos quadrados não lineares do tipo ponderado de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963), o qual minimiza a função objetivo  $O$  (eq.14):

$$O(b) = \sum_{i=1}^n w_i [c^*(x, t) - c_i(x, t, b)]^2 \quad (14)$$

em que:

$n$  - número de concentrações medidas, adimensional

$c^*(x, t)$  - concentrações observadas no tempo  $t$  e localizadas em  $x$ ,  $M L^{-3}$

$i$

$c_i(x, t, b)$  - correspondente ao modelo para previsões do vetor  $b$  para parâmetros de transporte desconhecidos

$w_i$  - pesos associados com um ponto de concentração especial de dados,  $M$

A abordagem de estimativa do parâmetro de Levenberg-Marquardt, conforme implementado ao código CFITIM, pressupõe que as matrizes de variância-covariância (ponderação), que fornecem informações sobre a precisão da medição, são diagonais (Šimůnek and Hopmans, 2002). O método usa um procedimento de gradiente de otimização local que requer estimativas iniciais dos parâmetros para serem otimizados, e há a possibilidade de a otimização tornar-se sensível aos valores iniciais fornecidos aos parâmetros, em que a solução final do ajuste, em alguns casos, não atinja o mínimo global, mas sim um mínimo local na obtenção dos parâmetros de transporte (van Genuchten et al., 2012).

Geralmente é recomendado a repetir-se o problema de minimização com diferentes estimativas iniciais dos parâmetros otimizados e, em seguida, selecionar esses valores de parâmetro entre as diferentes execuções que fornecem o menor valor da função objetivo  $O$  (van Genuchten et al., 2012). A abordagem de estimativa de parâmetros no código CFITIM provou ser muito robusta para a maioria dos problemas de transporte, a menos que muitos parâmetros sejam determinados

simultaneamente, como exemplo, transporte sem equilíbrio, em que dados são imprecisos ou que não fornecem boa resolução da distribuição esperado das concentrações (van Genuchten et al., 2012).

#### **4.8. Modelo HYDRUS-1D**

O modelo HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 2009, 1998) pode ser utilizado para a simulação do movimento unidimensional de água, calor e múltiplos solutos em um solo saturado ou não saturado. O modelo utiliza da técnica de elementos finitos lineares para resolver numericamente a equação de Richards (1931) para fluídos de água em meio saturado ou não saturado, as equações de dispersão e advecção tendo como base a lei de Fick para o transporte de calor e soluto, e a equação de fluxo também inclui um termo sumidouro para contabilizar a absorção de água pelas raízes das plantas em função do estresse de água e salinidade (Šimůnek et al., 2008).

As propriedades hidráulicas do solo podem ser descritas, podendo-se aplicar os métodos de van Genuchten (1980), Brooks and Corey (1964), e as funções analíticas do tipo van Genuchten modificadas (Vogel and Cislérova, 1988). As equações de transporte de soluto assumem transporte advectivo-dispersivo na fase líquida e difusão na fase gasosa, e incluem disposições para reações não lineares e não-equilíbrio entre as fases sólida e líquida, e reações de equilíbrio linear entre as fases líquida e gasosa (Šimůnek et al., 2008).

O HYDRUS-1D pode ser utilizado para analisar o movimento da água e do soluto em meios e camadas homogêneos insaturados, parcialmente saturados ou totalmente saturados, incorpora a fenômeno da histerese, e o crescimento da raiz é simulado por meio de uma função de crescimento logístico, enquanto a absorção de água da raiz pode ser simulada como uma função do estresse de água e salinidade (Šimůnek et al., 2008). O modelo possui uma interface nos moldes do ambiente Microsoft Windows para gerenciar os dados de entrada necessários para executar o programa, bem como para a discretização e edição nodal, alocação de parâmetros, execução de problemas e visualização de resultados (Šimůnek et al., 2008).

Todos os parâmetros espacialmente distribuídos, como a distribuição das raízes para captação de água e condições iniciais de movimento de água e soluto, são especificados em um ambiente gráfico, fornecendo gráficos das distribuições dos potenciais de pressão e mátrico da água no solo, conteúdo de água no solo, fluxos de água e soluto, absorção de água pelas raízes em tempos pré-selecionados (Šimůnek et al., 2008). Há também no modelo a opção de um catálogo de propriedades hidráulicas dos solos não saturados (Carsel and Parrish, 1988), bem como funções de pedotransferência baseadas em redes neurais (Schaap et al., 2001).

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. Área de estudo

O experimento foi conduzido junto ao Laboratório de Física do Solo do Departamento de Engenharia de Biossistemas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, situado no município de Piracicaba, SP (22° 43’ 33” de latitude sul e 47° 38’ 00” de longitude oeste, com 511 m de altitude), em três etapas, sendo duas etapas em condições de laboratório: Etapa 1) Elaboração da curva de retenção de água no solo (na presença e ausência do biopolímero - caracterizado como: biopolímero à base de amido de milho, densidade de 0,52 kg dm<sup>-3</sup>, com capacidade de absorver 500 vezes seu peso em água e com capacidade de troca de cátions de 2000 mmol dm<sup>-3</sup>) para a obtenção dos parâmetros hidráulicos dos solos nessas condições; Etapa 2) obtenção e avaliação dos parâmetros de transporte para nitrogênio e potássio, mediante a elaboração de curvas de distribuição de efluentes as chamadas “*Breakthrough Curves*” (BTC’s) na presença ou não do biopolímero e Etapa 3) Resolução da equação advecção-dispersão, pela rotina do modelo Hydrus 1D, visando a simulação do deslocamento dos íons nitrato e potássio, em diferentes tempos de aplicação (1, 12, 24 e 48 horas), utilizando os parâmetros de transporte obtidos na etapa anterior.

### 5.2. Caracterização físico-química do solo utilizado

O material de solo foi coletado no município de Piracicaba, SP, sendo provenientes de dois tipos de solos distintos: Latossolo Vermelho Amarelo, série “Sertãozinho” (S1) (chamado aqui para diferenciação de “arenoso”) e Nitossolo Vermelho (S2) (“argiloso”). As coletas foram realizadas em áreas agrícolas a uma profundidade de 0,00 a 0,40 m, eliminando a camada superficial de material orgânico não decomposto. Após coletados os dois tipos de solo, o material foi seco e destorroado e em seguida peneirado através de uma malha de 0,002 m para se obter a TFSA (terra fina seca ao ar). Em seguida, foram submetidos às análises físicas e químicas (Tabelas 1, 2 e 3).

Pelas Tabelas 2 e 3, pode-se conferir a classificação dos níveis de fertilidade de cada solo, baseados no Boletim Técnico 100 do estado de São Paulo.

Tabela 1: Caracterização física dos solos estudados.

<b>Características</b>	<b>Arenoso</b>	<b>Argiloso</b>
Granulometria (g kg <sup>-1</sup> )		
Argila (< 0,002 mm)	198	402
Silte (0,053 – 0,002 mm)	32	138
Areia total	770	460
Areia grossa (2,00 – 0,210 mm)	320	210
Areia fina (0,210 – 0,053 mm)	540	250
Classe Textural*	Média	Argilosa
Densidade do solo (kg dm <sup>-3</sup> )	1,44	1,23
Densidade de partículas (kg dm <sup>-3</sup> )	2,60	2,73
Porosidade total (%)	52,69	54,94

\* Classificação segundo EMBRAPA (2009)

Tabela 2: Caracterização química dos solos estudados

<b>Parâmetros</b>	<b>Arenoso</b>	<b>Nível</b>	<b>Argiloso</b>	<b>Nível</b>
pH (CaCl <sub>2</sub> )	6,2	muito alto	6,2	muito alto
M.O. (g dm <sup>-3</sup> )	13	baixo	27	médio
P (mg dm <sup>-3</sup> )	3	muito baixo	3	muito baixo
K (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,0	médio	2,8	alto
Ca (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	22	médio	34	alto
Mg (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	10	médio	23	muito alto
H+Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	15		18	
Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0	baixo	0	baixo
Soma de bases (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	34		60	
CTC (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	49	médio	78	alto
Saturação de bases (V%)	69	alto	77	muito alto
Saturação de Al (m%)	0	baixo	0	baixo
S (mg dm <sup>-3</sup> )	14	médio	15	alto

Tabela 3: Análise de micronutrientes dos solos estudados.

<b>Nutriente (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Arenoso</b>	<b>Nível</b>	<b>Argiloso</b>	<b>Nível</b>
Cu (DTPA)	1,6	muito alto	3,9	muito alto
Fe (DTPA)	26	muito alto	28	muito alto
Zn (DTPA)	0,9	médio	3,6	muito alto
Mn (água quente)	1,7	baixo	28,4	muito alto
B (água quente)	0,32	baixo	0,41	médio

### 5.3. Elaboração da curva de retenção da água no solo e BTC's

Visando entender as possíveis alterações físico-hídricas do biopolímero no solo, inicialmente foram elaboradas as curvas de retenção de água no solo, na ausência e presença de biopolímero. O biopolímero apresenta capacidade de retenção de até 500 vezes seu peso em água, dessa forma, cada grama de biopolímero pode reter até 500 gramas de água. Com a dose máxima de 1 grama de biopolímero por litro de solo, para solos com porosidade de 52,7 e 54,9%, respectivamente para os solos arenoso e argiloso, teoricamente estás sendo adicionado biopolímero para reter água em todo espaço poroso desses solos.

O preenchimento dos anéis da curva de retenção (umidade volumétrica do solo versus potencial mátrico do solo (tensão, em cm)), foi feito de maneira “deformada” com o material de solo, a esse material de solo foi adicionado o biopolímero em concentrações de 0 g  $L_{\text{solo}}^{-1}$ , 0,25 g  $L_{\text{solo}}^{-1}$ , 0,5 g  $L_{\text{solo}}^{-1}$  e 1,0 g  $L_{\text{solo}}^{-1}$ , contendo 4 repetições para cada tratamento, e sempre proporcionando uniformidade e homogeneidade em todo anel. Para tal, o solo foi previamente mensurado visando manter a densidade do solo encontrada na caracterização, essa metodologia também foi utilizada posteriormente para o preenchimento das colunas. Em seguida, foi sendo acondicionado o solo em camadas e sofrendo “acomodações” com um disco de madeira de diâmetro inferior ao diâmetro interno do anel.

Para a montagem das BTCs e avaliação da influência do biopolímero na dinâmica do nitrogênio e potássio, foram utilizadas as concentrações do biopolímero conforme tratamentos descritos na Tabela 4, para cada tipo de solo e íon avaliado, com quatro repetições em cada tratamento, sempre mantendo a densidade original do solo, mediante a acomodação dele na coluna com o auxílio de um disco de madeira para compactar o solo quando necessário.

Tabela 4: Distribuição dos tratamentos para a elaboração das BTC's.

Arenoso		Argiloso	
Nitrato	Potássio	Nitrato	Potássio
Sem biopolímero	Sem biopolímero	Sem biopolímero	Sem biopolímero
0,5 g de biopolímero/L	0,5 g de biopolímero/L	0,5 g de biopolímero/L	0,5 g de biopolímero/L
1,0 g de biopolímero/L	1,0 g de biopolímero/L	1,0 g de biopolímero/L	1,0 g de biopolímero/L

As colunas utilizadas para elaboração das BTC's possuem em sua parte inferior um círculo de manta sintética sobre uma tela fixada por uma tampa com rosca. Para a manutenção de uma carga hidráulica constante de 0,01 m, foi instalado, na parte superior da coluna, um dreno para que o excesso de água pudesse ser retirado, pois a aplicação da solução era superior ao fluxo de água no solo. Assim, não houvesse risco de a coluna permanecer na ausência da carga hidráulica. A coluna de solo apresentava as seguintes dimensões: 0,205 m de altura e 0,05 m de diâmetro.

Para o início do teste, saturou-se a coluna com o material de solo com água destilada de maneira lenta, por capilaridade, objetivando-se expulsar o ar contido em todos os poros da coluna. A coluna foi colocada em um balde, e em seguida adicionou-se água destilada por gotejamento, junto às paredes do balde, até atingir cerca de 2/3 da altura da coluna de solo. Após essa etapa, o conjunto permaneceu em repouso por 24 horas para a completa saturação conforme Figura 3. Após 24 horas de repouso (saturação), deu-se início ao processo de “lavagem” do solo o qual consistiu na passagem de água destilada através da coluna durante um período de mais 24 horas para que todos os íons presentes na solução do solo fossem removidos pela água percolante.



Figura 3: Montagem e pesagem do conjunto das colunas (a) e Saturação das colunas com água deionizada (b).

Após a lavagem, foi verificado, em cada unidade experimental, se a densidade de fluxo de água estava constante, ou seja, em regime permanente. Comprovada a condição de fluxo constante, deu-se início à passagem das soluções (pelas colunas de solo), aplicando-se as respectivas soluções de 100 ppm de nitrogênio e de 400 ppm para potássio, ambos advindo da fonte Nitrato de Potássio (produto comumente utilizado como fertilizante) (Figura 4).

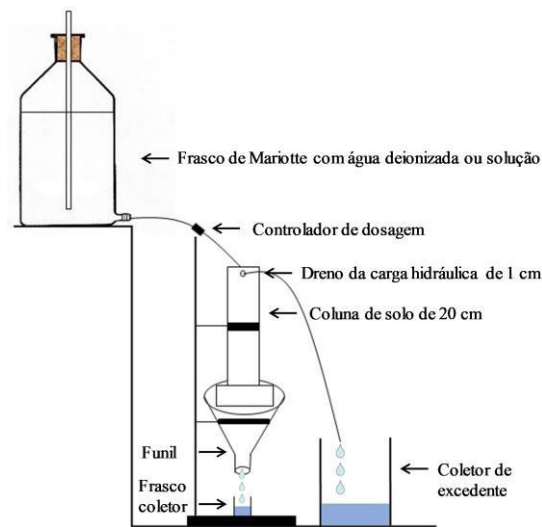


Figura 4: Representação esquemática da elaboração das Breakthrough Curves, visando a obtenção dos parâmetros de transporte de solutos: fator de retardamento ( $R$ ), número de Peclet ( $P$ ), coeficiente de dispersão ( $D$ ) e dispersividade ( $\lambda$ ).

A partir desse instante, os efluentes foram coletados sequencialmente em frascos de acrílico, com numeração sequenciada, contendo um volume de 15 mL por frasco. Após a coleta dos efluentes, a concentração de nitrogênio e potássio, em cada frasco, foi determinada pelo método de determinação do espectrofotômetro.

Para o ajuste numéricos das BTC's utilizou-se o software STANMOD, utilizando-se o problema inverso e o código CFITIM, que tem como dados de entrada a concentração relativa ( $C/C_0$ ) do soluto e o volume da solução dividido pelo volume de poros da coluna ( $VP$ ); foram obtidos os parâmetros de transporte dos solutos em cada situação, mediante o ajuste dos dados obtidos em laboratório. Os parâmetros de transporte determinados pelo software correspondem ao fator de retardamento ( $R$ ) e número de Peclet ( $P$ ) e a partir destes foram determinados os parâmetros coeficiente de dispersão ( $D$ ) e dispersividade ( $\lambda$ ). A velocidade da água no solo foi determinada medindo-se o tempo de coleta das amostras e o volume de efluente coletado. O conhecimento desses parâmetros de transporte de solutos relativos a cada tipo de solo é de extrema importância para a aplicação dos modelos de simulação do movimento de solutos no solo e entendimento da relação do biopolímero com a dinâmica do soluto/solução no solo.

#### 5.4. Ajuste pelo código CFTIM

Os parâmetros de transporte definidos como número de Peclet ( $P$ ) e fator de retardamento ( $R$ ) foram obtidos mediante o ajuste numérico das BTC's pela equação de advecção-dispersão (eq.11) aplicando-se o código CFITIM (Figura 5), dentro do software STANMOD.



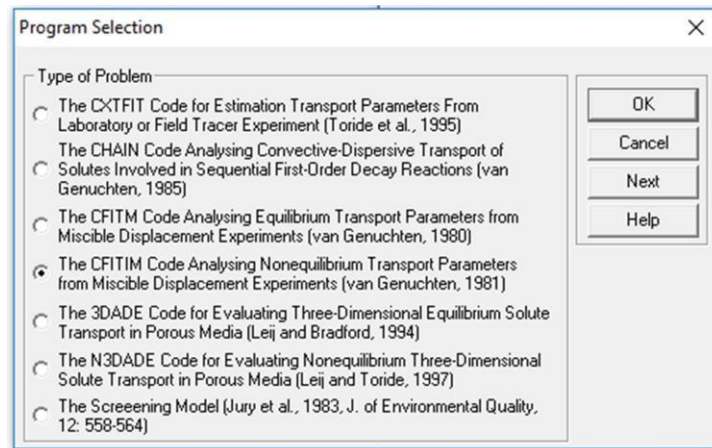


Figura 5: Escolha do código CFITM dentro do software STANMOD.

Após a escolha desse código, utilizou-se a solução analítica de adsorção de equilíbrio linear (terceiro tipo BC) juntamente com o tipo de problema inverso (modelagem inversa), com o número máximo de 20 iterações e o número de pontos que foram coletados para cada BTC (Figura 6).

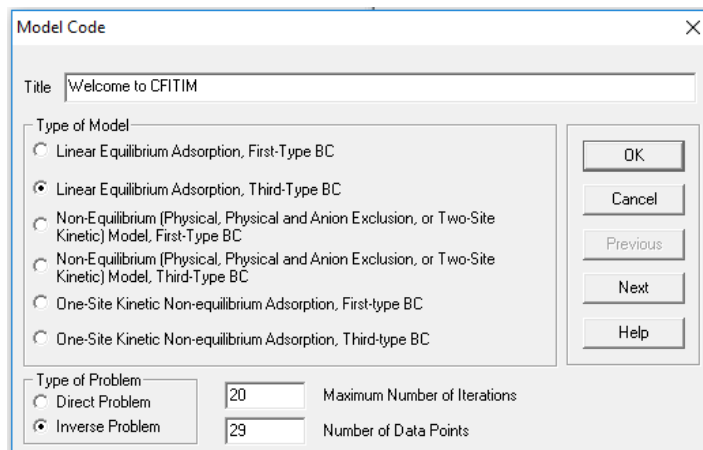


Figura 6: Configurações do tipo de código.

Na Figura 7, o código assume a aplicação de parâmetros adimensionais, os quais é preciso fornecer valores estimados iniciais, tendo sido escolhido o valor de 1 para P e R, os quais foram feitas a escolha das opções de ajuste e o valor de 1000 para o pulso.

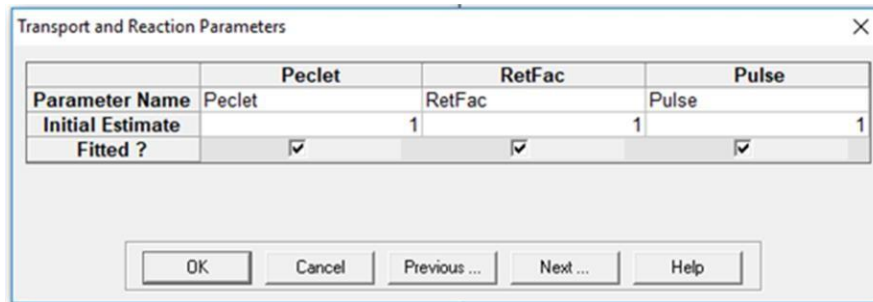


Figura 7: Parâmetros de transporte e reações.

Após essa etapa, os valores de volumes de poros (VP) e das concentrações relativas (C/Co) obtidos pelas BTC's foram inseridos como dados (Figura 8) para a modelagem inversa e pôr fim a obtenção dos parâmetros, pelo ajuste numérico.

	Pore Volume	Concentration
1	0.106	0.004
2	0.214	0.004
3	0.32	0.004
4	0.424	0.004
5	0.528	0.004
6	0.585	0.004
7	0.641	0.004
8	0.696	0.004
9	0.752	0.005
10	0.81	0.004
11	0.866	0.004

Figura 8: Dados de volumes de poros e das concentrações relativas.

### 5.5. Propriedades hidráulicas do solo

As propriedades hidráulicas do solo (Figuras 9 e 10) foram descritas pelas equações de van Genuchten (1980) e Mualem (1976) sem histerese e dadas por meio das eqs. 6 a 9, como citadas anteriormente:

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (6)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[ 1 - (1 - S_e^{1/m})^n \right]^2 \quad (7)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (8)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (9)$$

Mat	Qr [-]	Qs [-]	Alpha [1/cm]	n [-]	Ks [cm/hour]	l [-]
1	0.1065	0.5205	0.0236	1.2481	0.965417	0.5

Figura 9: Parâmetros do fluxo da água.

Figura 10: Informações sobre modelo hidráulico do solo.

## 5.6. Condições de contorno do fluxo de água

No modelo HYDRUS-1D, a equação de Richards (eq.10) é descrita para resolver o fluxo de água saturada unidimensional no solo (Richards, 1931; Šimůnek et al., 2006):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (10)$$

Na Figura 11, a condição inicial aplicada foi de solo saturado pela unidade de potencial de pressão da água no solo. A condição de contorno superior foi de potencial de pressão constante sobre a coluna, e a condição inferior foi de drenagem livre.

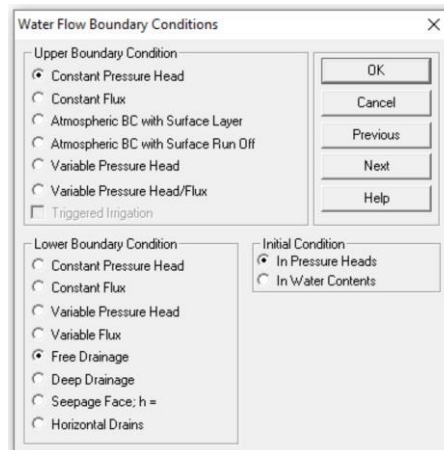


Figura 11: Condições de contorno para fluxo de água.

### 5.7. Resolução da equação de Advecção-Dispersão (HYDRUS-1D)

A solução para a equação de convecção-dispersão sujeita a valores de condição inicial e de contorno pode ser obtida mediante a Eq. 11 (Nielsen e Biggar, 1963; van Genuchten e Wierenga, 1986) já citada inicialmente. De posse dos parâmetros de transporte foi possível obter o perfil de deslocamento dos íons N e K em dois tipos de solo e na presença de diferentes doses de biopolímero.

$$\frac{c(x,t) - c_i}{c_0 - c_i} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{RL - vT}{2(DRT)^{0.5}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vL}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{RL + vT}{2(DRT)^{0.5}} \right] \quad (11)$$

### 5.8. Informações do perfil

Após a inserção dos dados de entrada, deu-se início à etapa das informações do perfil pelo editor gráfico. As condições iniciais de água e soluto foram inseridas ao perfil, sendo dado os valores de zero para ambos devido asaturação do solo e lavagem dos íons feitas nos procedimentos das BTC's (Figura 12).

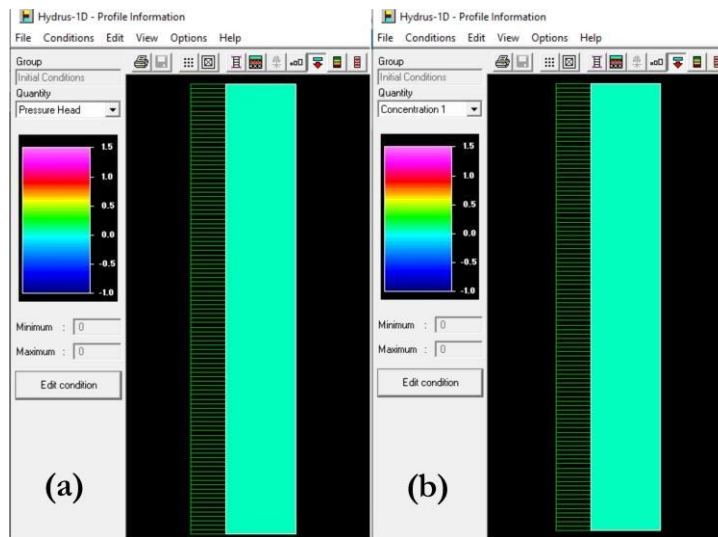


Figura 12: Condições iniciais de água (a) e soluto (b).

Além disso, foi marcado um ponto de observação (Figura 13) na parte inferior das colunas para coletas dos dados simulados, e posteriormente, para comparação com os dados observados nas BTC's pela análise estatística.

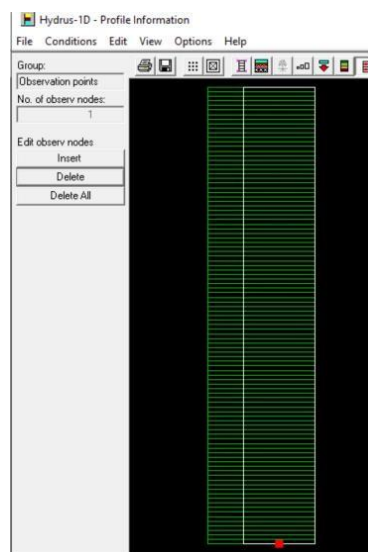


Figura 13: Marcação do ponto de observação na parte inferior da coluna.

## 5.9. Análise estatística

### 5.9.1. Análise de variância

Os parâmetros de transportes obtidos para cada soluto foram submetidos à análise de variância e ao teste F a 5% de significância. Quando apresentada a diferença significativa nos tratamentos, houve o desdobramento em: solos (caracterização físico-química e mineralógica), alturas (colunas de BTC's) e a interação solo versus altura. Quando apresentada diferença significativa entre a

interação dos efeitos, ocorreu o desdobramento dos efeitos para analisar cada efeito isoladamente. E quando não houver diferença significativa na interação, realizou-se a comparação de médias dos tratamentos pelo teste Tukey a 5% de significância.

### 5.9.2. Desempenho do modelo

Para averiguar a performance do modelo HYDRUS-1D, foi feita uma análise estatística utilizando-se os seguintes índices: Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE - eq.15), Erro Absoluto Médio (MAE - eq.16) e o Coeficiente de Determinação (R<sup>2</sup> - eq.17).

$$\sqrt{\frac{\sum [a_i - b_i]^2}{n}} \quad (15)$$

$$RMSE = \frac{\sqrt{\sum [a_i - b_i]^2}}{n} \quad (15)$$

$$MAE = \frac{\sum |a_i - b_i|}{n} \quad (16)$$

$$R^2 = \frac{\sum [a_i - \bar{a}]^2 - \sum [a_i - b_i]^2}{\sum [a_i - \bar{a}]^2} \quad (17)$$

em que:

$a_i$  - dado observado no ensaio experimental, adimensional

$\bar{a}$  - média dos dados observados

$b_i$  - dado simulado pelo modelo HYDRUS-1D,  
adimensional

$n$  - número de observações

Para o RMSE, o qual é uma medida de precisão, devido ao fato de se elevar ao quadrado a diferença entre os valores simulados e observados, ele é mais sensível a erros e será sempre um valor positivo. O valor “zero” indica uma previsão perfeita e esse valor aumenta conforme aumenta-se a diferença entre os valores simulados e observados. O parâmetro MAE indica a média do afastamento dos valores simulados e observados. E por fim, o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) pode variar de 0 a 1,0; quando mais próximo de 1 indica que a correlação dos dados é alta e o desempenho do modelo é adequado.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante das atividades desenvolvidas, foi possível iniciar o entendimento da dinâmica dos íons N e K, na solução do solo, sob diferentes doses de biopolímero e em dois tipos de solo. Inicialmente são apresentados os seguintes resultados: a) curva de retenção de água no solo na ausência e presença de diferentes doses de biopolímero, b) Breakthrough Curves de N e K na ausência e presença de diferentes doses de biopolímero e c) simulação do deslocamento de N e K, na presença de polímeros (resolução da equação de advecção-dispersão).

### 6.1. Curvas de retenção de água no solo na ausência e presença de biopolímero

Após a montagem das colunas com e sem biopolímero, foram retiradas amostras indeformadas dos solos em anéis de metal para formatação das curvas de retenção hídrica dos solos argiloso e arenoso, com uso da técnica da câmara de Richards, onde avaliou-se a retenção hídrica em cada solo e dose no intervalo entre saturação do solo até 15000 cm de coluna de água (ou -1500 kPa). Pode-se observar pela Tabela 5 e Figura 13, o comportamento da dinâmica da água nos solos arenoso e argiloso, sendo que ambos sofreram influência na retenção de água com a presença das diferentes doses do biopolímero, mostrando diferenças estatisticamente significativas nas curvas de retenção, como evidenciado pelos parâmetros do modelo de van Genuchten (1980).

Tabela 5: Parâmetros das curvas de retenção nas diferentes doses de biopolímeros obtidas nos solos arenoso e argiloso (GENUCHTEN van, 1980).

Solo/Dose	Arenoso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)				Argiloso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)			
	0	0,25	0,50	1,00	0	0,25	0,50	1,00
<b>Θ saturado</b>	0,4368b	0,5304a	0,5444a	0,5406a	0,5607c	0,6975b	0,7051b	0,7396a
<b>Θ residual</b>	0,0724 a	0,0582b	0,0556b	0,0485b	0,2126	0,2041	0,2098	0,2275
<b>α</b>	0,0591	0,0496	0,0533	0,0540	0,0937	0,0684	0,0669	0,0409
<b>n</b>	1,4898	1,6612	1,6322	1,6184	1,4305	1,4856	1,5128	1,6475
<b>m</b>	0,3288	0,3980	0,3873	0,3821	0,3009	0,3269	0,3389	0,3930

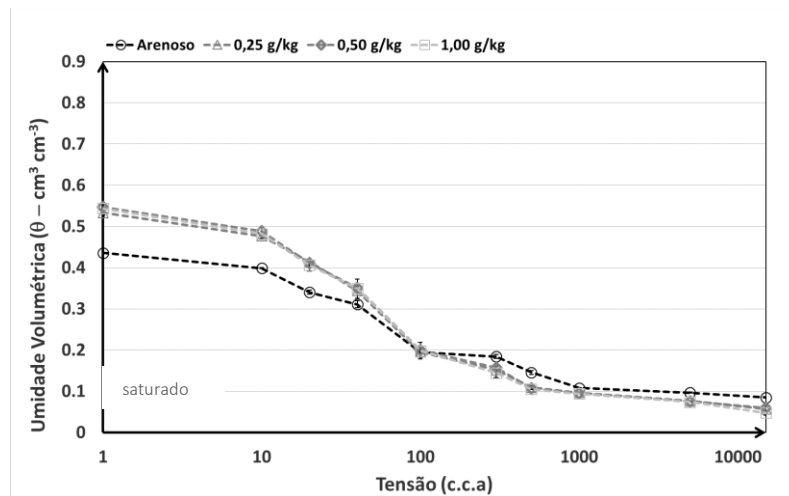
Números seguidos de letras diferentes apresentam diferenças estatísticas a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Pela Figura 14, observa-se que o solo arenoso foi influenciado positivamente na sua retenção de água, pela adição do biopolímero, independente da dose de biopolímero utilizada, o acúmulo de água, de água no espaço poroso, no ponto de saturação passou de 43% na curva original do solo, sem utilização de biopolímero, para 53%, na dose de 0,25 g de biopolímero e 54%, nas doses de 0,5 e 1,0 g de biopolímero por L<sup>-1</sup> de solo, porém sem observarmos diferenças estatísticas significativas entre as doses de biopolímero. Outra diferença observada nas curvas de retenção de água para o solo arenoso

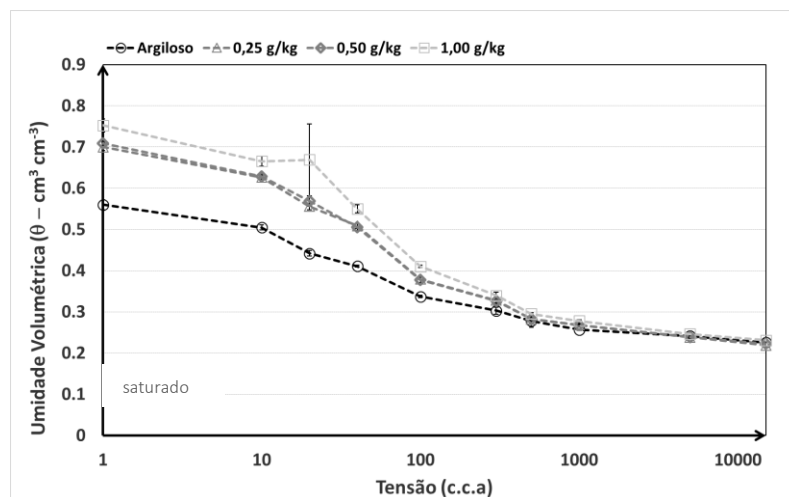


foi no ponto de maior pressão da curva (15000 cm de coluna de água) onde observamos que todas as doses de biopolímero apresentaram menor concentração de água retida no solo quando comparadas a curva do solo sem biopolímero, corroborando com Apriyanto et al (2022), que evidenciaram a maior disponibilidade de água no solo quando da utilização de biopolímeros.

Observa-se, também na Figura 14, que o solo argiloso também foi influenciado positivamente pela adição do biopolímero, com base nos resultados da curva de retenção pode-se observar que o incremento das doses de biopolímero auxilia no aumento da retenção de água pelo solo, partindo de uma retenção natural do solo de 56% de água no espaço poroso até 74% de água no espaço poroso na maior dose do biopolímero, diferentemente do solo arenoso, para o solo argiloso observamos que o biopolímero apresentou diferenças significativas nas diferentes doses utilizadas, sendo a dose de 1 g de biopolímero por  $L^{-1}$  de solo a que apresentou a maior retenção de água no espaço poroso, seguidas das doses 0,5 g e 0,25 g por  $L^{-1}$  de solo, mas sem diferenças significativas entre essas e sendo todas diferentes significativamente do tratamento sem biopolímero. Pode-se observar, nas curvas de retenção, que a maior retenção de água pelo solo com o biopolímero, independente das doses utilizadas, ocorreu nas frações de água mais disponíveis para planta, até 100 cm de coluna de água (ou -10 kPa), o que deve auxiliar o uso da água retida no biopolímero pelas culturas, devido essa estar em maior quantidade, retida, na fração absorvível pelo sistema radicular, outra característica importante de ser observada na comparação entre as diferentes doses de biopolímero é que as curvas de retenção apresentam a mesma disponibilidade de água no ponto máximo de pressão (15000 cm de coluna de água), evidenciando assim, que a presença do biopolímero não eleva a força de retenção da água no solo, ou seja, todo o volume de água retido a mais pelo biopolímero está em uma faixa de pressão acessível para o sistema radicular das plantas.



(A)



(B)

Figura 14: Curvas de retenção hídrica dos solos arenoso (A) e argiloso (B) nas diferentes doses de biopolímero: 0,25 g L<sup>-1</sup>, 0, 5 g L<sup>-1</sup>, 1,0 g L<sup>-1</sup> e sem biopolímero.

Berton et al. (2020) também observaram resultados promissores de novos SAPs com potenciais aplicações na agricultura, utilizando GENUGEL® κ-carragenina como condicionadores de solo esses autores verificaram capacidades de absorção de água na ordem de 2400 a 3100%, sendo altamente estáveis em água destilada por 14 dias.

Numerosas publicações sobre SAPs baseados em polímeros naturais são dedicadas à quitosana usada como matriz de liberação controlada de vários agroquímicos (Mujtaba et al, 2020). As nanopartículas de quitosana são produzidas por vários métodos de reticulação, incluindo gelificação iônica, método micelar reverso, precipitação, peneiramento, coalescência de gotículas de emulsão e secagem por pulverização (Silveira et al, 2019).

Também derivados de celulose solúveis em água são frequentemente usados para preparar SAPs (Ye et al, 2021). Para Tanaka et al (2018), SAPs baseados em CMC também são uma alternativa

de biopolímeros com potencial uso na agricultura e particularmente, os autores Salmawi et al (2018), que prepararam hidrogéis de CMC/MMT via irradiação de feixe de elétrons ou irradiação gama de soluções mistas de CMC/MMT, em ambos os casos, foram obtidos SAPs com alto grau de intumescimento de mais de 3000%. No entanto, foi demonstrado que o grau de intumescimento diminui com o aumento do teor de MMT nos SAPs. Os autores enfatizam, neste contexto, que o hidrogel MMT a 1% pode ser considerado um material de gerenciamento de água para agricultura e horticultura em áreas desérticas e propensas à seca.

## **6.2. Curvas de distribuição de efluentes (BTC's) na ausência e presença de biopolímero**

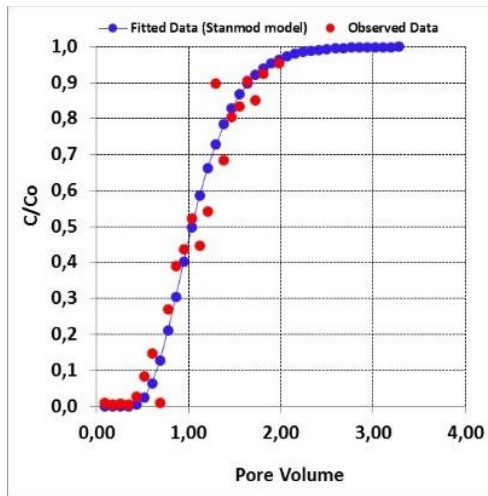
Após o ajuste numérico das BTC's pelo modelo STANMOD, além da obtenção dos parâmetros de transporte, diante das respectivas soluções de nitrato e potássio, para os dois solos, buscou-se interpretá-los, em termos da inclinação das curvas BTC's ("*slope*") (Figuras 14 e 15), de forma a permitir um enriquecimento da discussão dos resultados obtidos, no sentido de avaliar o efeito adsorptivo do solo, na presença ou não do biopolímero.

Esses valores foram obtidos, evidenciados e comprovados pela elaboração das 12 Breakthrough Curves (BTC's) apresentadas a seguir. Cabe-se ressaltar que abaixo das curvas é apresentado o tempo que foi gasto para elaboração e finalização das respectivas curvas.

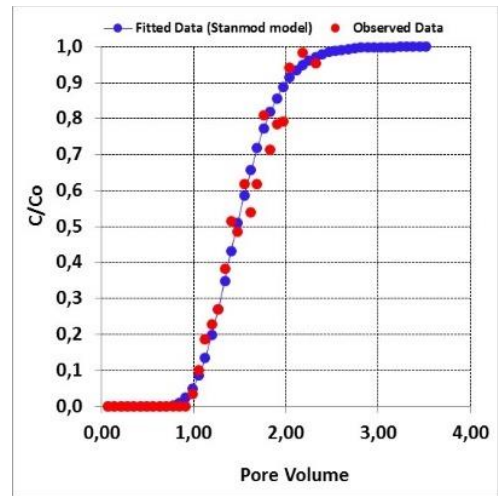
Por meio desse tempo é possível avaliar, também, o efeito adsorptivo, bem como, o efeito provocado pelo biopolímero na redução da velocidade da água no poro do solo, permitindo com que essas interações ocorressem e que os nutrientes ficassem por mais tempo disponíveis na solução do solo.

Pode-se observar pela Figura 15 que o deslocamento do íon nitrato é influenciado pela presença do biopolímero no tempo gasto para transpor a coluna e aparecer no coletor, assim como esse também é influenciado pelo tipo de solo na inclinação da curva, sendo que o solo argiloso apresenta maior interação com o íon nitrato, pois as curvas, independente da dose de biopolímero, se apresentam mais inclinadas a direita neste solo.

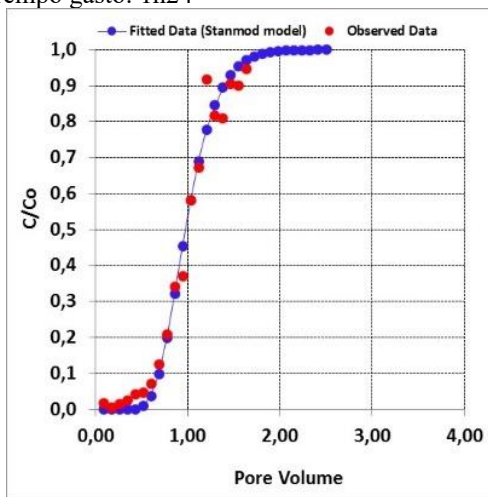
Da mesma forma que ocorre com o íon nitrato, porém de forma mais expressiva, pode-se observar pela Figura 16, em relação ao íon potássio, que é influenciado pelo biopolímero na velocidade de deslocamento através da coluna e pelo tipo de solo na interação solo-íon.



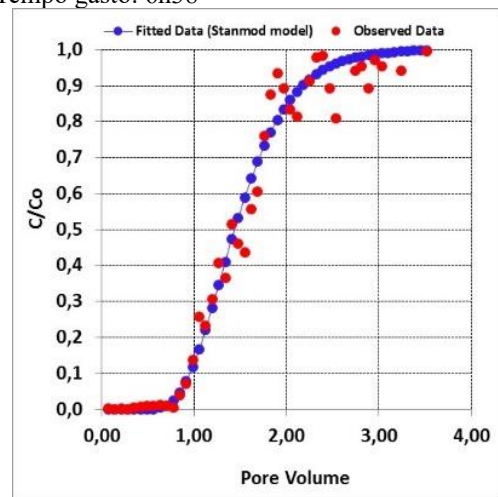
Tempo gasto: 1h24'



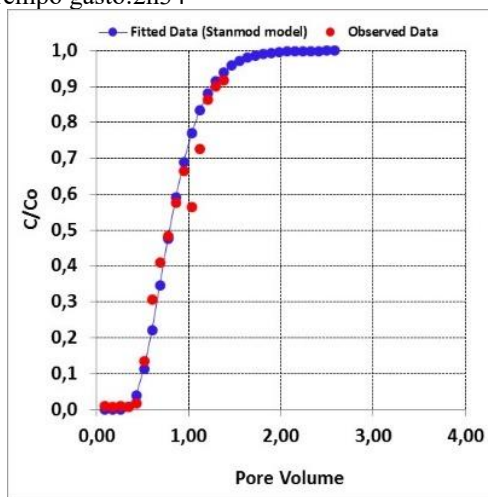
Tempo gasto: 6h38'



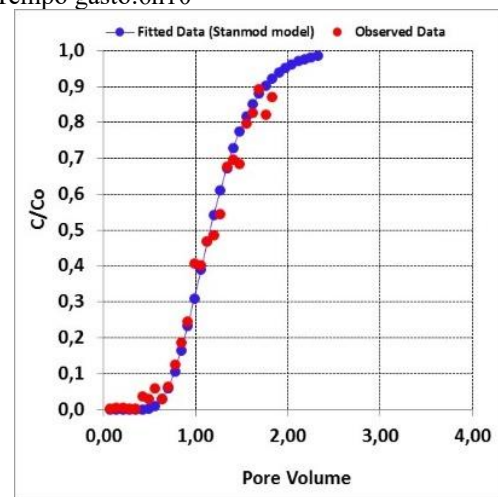
Tempo gasto: 2h34'



Tempo gasto: 6h10'

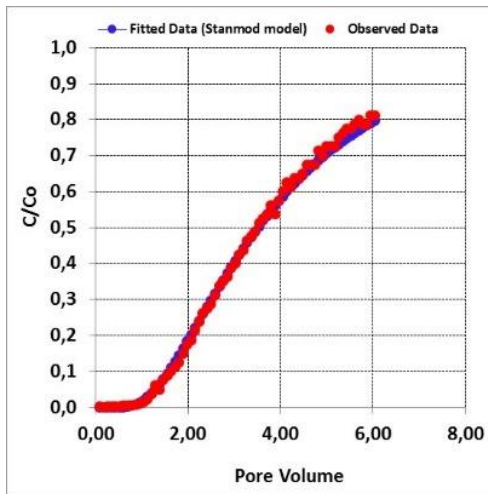


Tempo gasto: 4h03'



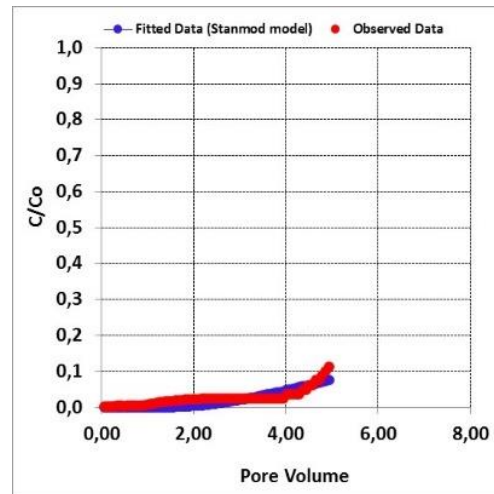
Tempo gasto: 11h10'

Figura 15: Breakthrough curves do íon nitrato no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo.



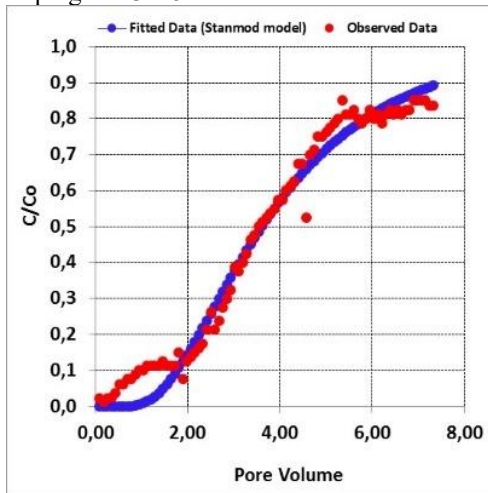
a

Tempo gasto:3h25'



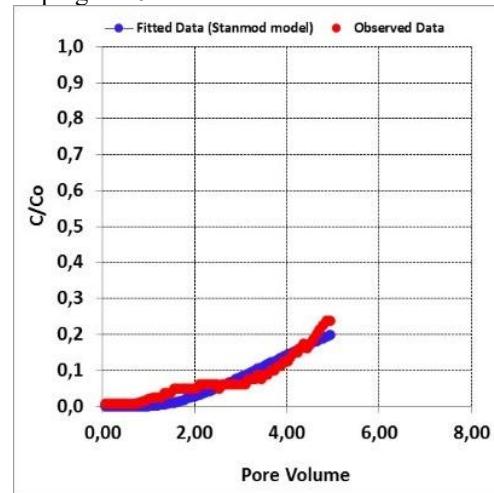
d

Tempo gasto:9h11'



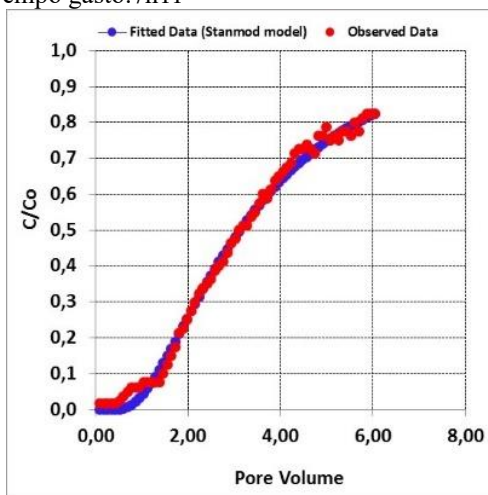
b

Tempo gasto:7h11'



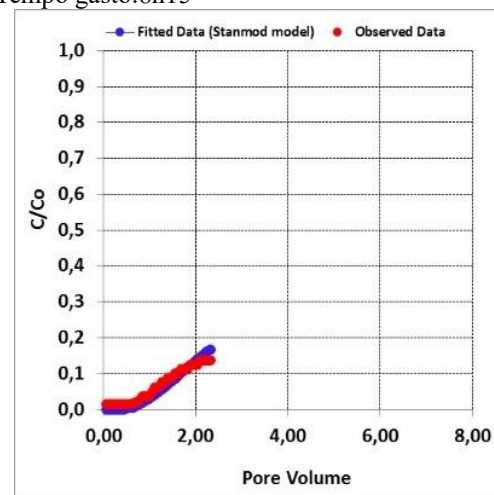
e

Tempo gasto:8h15'



c

Tempo gasto:9h13'



f

Tempo gasto:11h10'

Figura 16: Breakthrough curves do íon potássio no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo.

### **6.3. Simulação do deslocamento de nitrogênio e potássio na ausência e presença de biopolímero**

Analisando os dados das Tabelas 6 e 7 pode-se observar que os valores da velocidade da água no poro ( $v$ ), número de Peclet ( $P$ ), fator de retardamento ( $R$ ), dispersão ( $De$ ) e Dispersividade ( $\lambda$ ) foram todos influenciados pela utilização do biopolímero em ambos os solos, essas informações são de extrema importância e que nos suportam na avaliação da dinâmica da solução no solo. Pode-se notar que a presença do biopolímero alterou significativamente todos os parâmetros avaliados, porém diferentemente para cada tipo de solo e íon avaliado nesses experimentos.

Na avaliação da velocidade da água no poro, em todos os tratamentos a maior dose de biopolímero reduziu significativamente os valores, na ordem de 72% no solo arenoso e 61% no solo argiloso, evidenciando a influência física da presença do biopolímero na composição do solo, atuando como um fator de retardamento do fluxo de água no solo, esses dados corroboram com as observações de Albalasmeh et al (2022) que citam os polímeros como uma barreira física da movimentação de água através dos poros do solo.

Na avaliação da dispersão dos íons, a presença do biopolímero também apresentou alterações significativas desse parâmetro em todos os tratamentos, reduzindo em 73% a dispersão do íon nitrato no solo arenoso e 30% a dispersão do íon nitrato no solo argiloso, essa redução ocorre devido as cargas existentes na superfície do biopolímero como comentado por Misiewicz et al (2022) que atuam como uma fonte extra de sítios de adsorção aos elementos minerais presentes na solução do solo, esse efeito também está ligado diretamente a menor velocidade da água no poro, que faz com haja maior tempo de reação entre os íons em solução na água e os colóides de argila e ou matéria orgânica, para que esses se liguem antes de uma maior dispersão do elemento na solução do solo.

Diferentemente dos parâmetros avaliados do íon nitrato, que apresentaram influências do biopolímero em todas as avaliações em ambos os solos estudados, os parâmetros avaliados do íon potássio, Tabela 7, apresentaram diferenças significativas para todos os itens estudados apenas no solo argiloso, enquanto para o solo arenoso, essa influência foi observada apenas para as avaliações de velocidade da água no poro e dispersão.

Observa-se que a presença do biopolímero reduziu a velocidade da água no poro do solo arenoso em 70% e para o solo argiloso observamos uma redução de 61%. Outro parâmetro que apresentou diferenças significativas nas avaliações de dinâmica do íon potássio no solo em ambos os solos foi a dispersão do íon que apresentou reduções nos valores de 65% e 56% para os solos arenoso e argiloso respectivamente.

A interferência pelo biopolímero nos parâmetros de dinâmica da solução do solo e dos íons nessa contidos, evidenciam a importância dos estudos com biopolímeros na dinâmica de água e nutrientes no solo, pois com essa menor velocidade da água no poro e menor dispersão dos íons na

presença de biopolímeros, podemos desenvolver técnicas de manejo da água no solo e também dos fertilizantes que irão elevar a eficiência de uso dos mesmos, reduzir os custos de produção e interferir menos nos recursos naturais que hora estão ficando cada vez mais escassos.

Tabela 6: Dados gerados pela dinâmica do íon nitrato nos solos arenoso e argiloso pelas diferentes doses de biopolímero.

Solo/Dose	Arenoso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)			Argiloso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)		
	0,00	0,50	1,00	0,00	0,50	1,00
Vel. água poro(v)(cm min <sup>-1</sup> )	0,77a	0,33b	0,21c	0,18a	0,19a	0,07b
Peclet Number (P)	34,7063b	26,1004a	15,1520b	33,6918a	18,6721b	18,5690b
Fator de Retardamento (R)	1,1083a	1,0168a	0,8467b	1,5129	1,5173	1,2188
Dispersão (De)	1,0526a	0,2505b	0,2804b	0,1049b	0,2033a	0,0746b
Dispersividade (λ)	1,3599a	0,7662b	1,3199a	0,5936b	1,0711a	1,0771a

Números seguidos de letras diferentes apresentam diferenças estatísticas a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Tabela 7: Dados gerados pela dinâmica do íon potássio nos solos arenoso e argiloso pelas diferentes doses de biopolímero.

Solo/Dose	Arenoso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)			Argiloso – Biopolímero (g L <sup>-1</sup> de solo)		
	0,00	0,50	1,00	0,00	0,50	1,00
Vel. água no poro (v) (cm min <sup>-1</sup> )	0,84a	0,34b	0,25b	0,18a	0,20a	0,07b
Peclet Number (P)	4,2066	5,5755	3,5590	0,2950b	0,8568a	0,2589b
Fator de Retardamento (R)	4,3271	4,2452	3,9794	113,5805a	26,0083b	37,5639b
Dispersão (De)	4,0031a	1,2261b	1,4012b	12,1374a	4,6570b	5,3526b
Dispersividade (λ)	4,7544	3,5871	5,6196	67,8058a	23,3418b	77,2529a

Números seguidos de letras diferentes apresentam diferenças estatísticas a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Após a obtenção dos valores dos parâmetros de transporte dos íons nitrato e potássio, bem como, dos aspectos físico-hídricos, simulou-se por uma rotina do software Hydrus-1D, o deslocamento dos íons nitrato (Figura 17) e potássio (Figura 18) nos solos arenoso e argiloso, nas diferentes doses do biopolímero, para os intervalos de tempo 1 hora, 12 horas, 24 horas e 48 horas de aplicação dos íons.

Pode-se observar que o biopolímero influenciou significativamente, de forma positiva, a redução do deslocamento dos íons nitrato e potássio no perfil do solo arenoso, de forma crescente

conforme houve o incremento na dose do biopolímero. Em relação ao solo argiloso, observou-se um efeito significativo apenas na maior dose do biopolímero, enquanto a dose de 0,5 g L<sup>-1</sup> de solo, para ambos os íons, apresentou um maior deslocamento dos íons em comparação ao solo sem biopolímero.

Pela simulação de 48 horas para solo arenoso, verificou-se que a presença do biopolímero, na dose de 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo, pode reduzir em 73% o deslocamento do íon nitrato na concentração de 50% do inicial aplicado e reduzir em 70% o deslocamento do íon potássio na concentração de 50% do inicial aplicado. Esse efeito pode trazer grandes benefícios para as culturas cultivadas nesse tipo de solo, pois a manutenção do nutriente nas camadas superficiais facilita o desenvolvimento inicial quando os sistemas radiculares ainda não podem explorar grandes extensões de solo.

Diante da avaliação do solo argiloso, também pode-se observar que a simulação de 48 horas apresentou diferenças na dinâmica dos íons nitrato e potássio, quando comparado o solo sem biopolímero com a dose de biopolímero 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo. Nessa dose o íon nitrato sofre uma redução de 50% no deslocamento a uma concentração de 20% do aplicado inicialmente e o íon potássio reduz 87% seu deslocamento em uma concentração de 20% do aplicado inicialmente. Esses dados evidenciam que a presença do biopolímero no solo altera fisicamente a movimentação da solução do solo, reduzindo a velocidade da água no poro, assim como quimicamente o deslocamento dos íons nitrato e potássio no perfil dos solos avaliados.

Krasnopeevea et al 2022, observaram em plantas de trigo que SAP aplicado ao solo de cultivo melhorou o desenvolvimento da parte aérea em 28,2%, o comprimento de raízes em 42,3%, a massa seca da parte aérea em 104,9% e a massa seca das raízes em 79,7%, quando comparados a plantas cultivadas sem SAP, e para plantas de pepino também foram observados incrementos significativos nos parâmetros de desenvolvimento como da parte aérea em 47,8%, o comprimento de raízes em 50,8%, a massa seca da parte aérea em 68,9% e a massa seca das raízes em 76,9%, quando comparados a plantas cultivadas sem SAP

Os resultados observados por Zhang et al, 2021, mostraram que a taxa máxima de absorção de água deste SAP com o tamanho de partícula 0,425–0,85 mm foi de 2297, 333 e 120 mL g<sup>-1</sup> em água destilada, água da torneira e solução de NaCl a 0,9% em peso, respectivamente. Quando o SAP com tamanho de partícula de 0,15–0,25 mm foi adicionado ao solo arenoso na taxa de 0,56%, a umidade saturada do solo arenoso aumentou 187% e a taxa de infiltração diminuiu 96,7%, corroborando com os dados observados nesse estudo.

De acordo com Suresh et al, 2021, o rendimento médio dos tomates cereja e a eficiência do uso da água foram significativamente maiores nos tratamentos onde 0,5% de SAP foi aplicado em comparação ao tratamento sem uso do SAP. Também foi avaliada a presença de SAP na composição dos tomates cereja e nenhum monômero de acrilamida livre foi encontrado até o limite de detecção de 5 µg kg<sup>-1</sup>. O SAP usado no estudo também provou ser não tóxico. Os autores concluíram que a



aplicação de SAP pode aumentar o rendimento e a eficiência do uso da água de tomates cereja cultivados em estufa sem efeitos colaterais tóxicos no solo e nos tomates. Outra constatação importante do SAP foi que a taxa de evaporação de água diminuiu 57,52% e 43,61% a 45°C e 25°C, respectivamente.

As propriedades de biopolímero SAP a base de celulose foram comparadas com as de um SAP aniônico comercial à base de PAM (poliacrilamida), foram demonstrados para os solos franco-argilosos e arenosos que os SAPs de celulose e comerciais melhoraram a retenção de água, diminuíram a densidade do solo e aumentaram a porosidade do solo, mas todos esses efeitos foram mais pronunciados para o SAP sintético do que para o baseado em celulose (Barajas-Ledesma, et al. 2022).

Dessa forma com as perspectivas de maiores demandas por uso de áreas agrícolas no planeta, o aumento das áreas em condições de desertificação e o crescente consumo por alimentos, o uso de biopolímeros e SAP em solos de baixa retenção de água ou em fase de desertificação pode ser uma alternativa para o aumento da produção agrícola nessas áreas com uso mais eficiente da água e de nutrientes (Krasnopeeva et al, 2022).

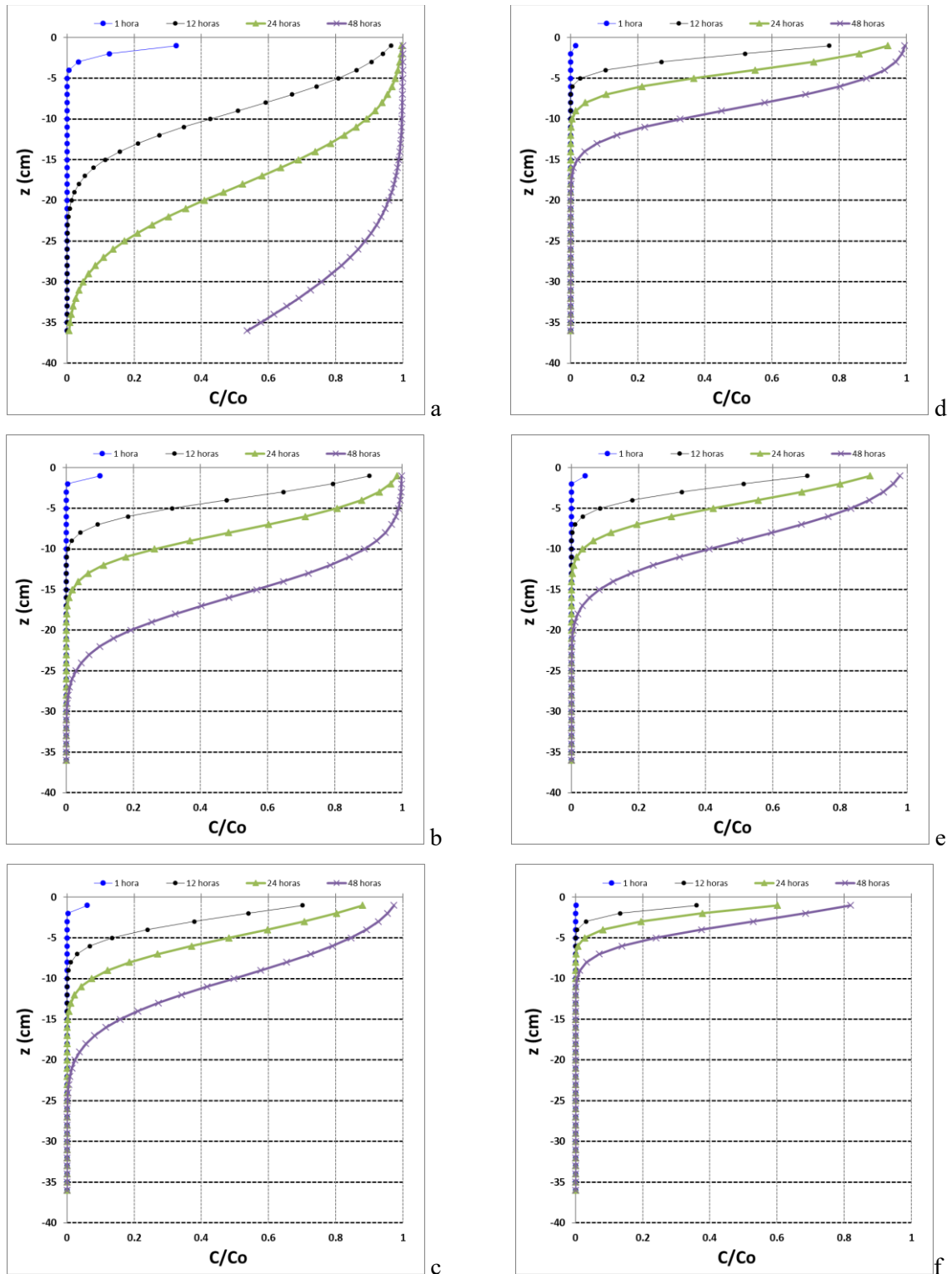


Figura 17: Dinâmica do íon nitrato no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo, na simulação de diferentes tempos de aplicação da solução (1 hora, 12 horas, 24 horas e 48 horas).

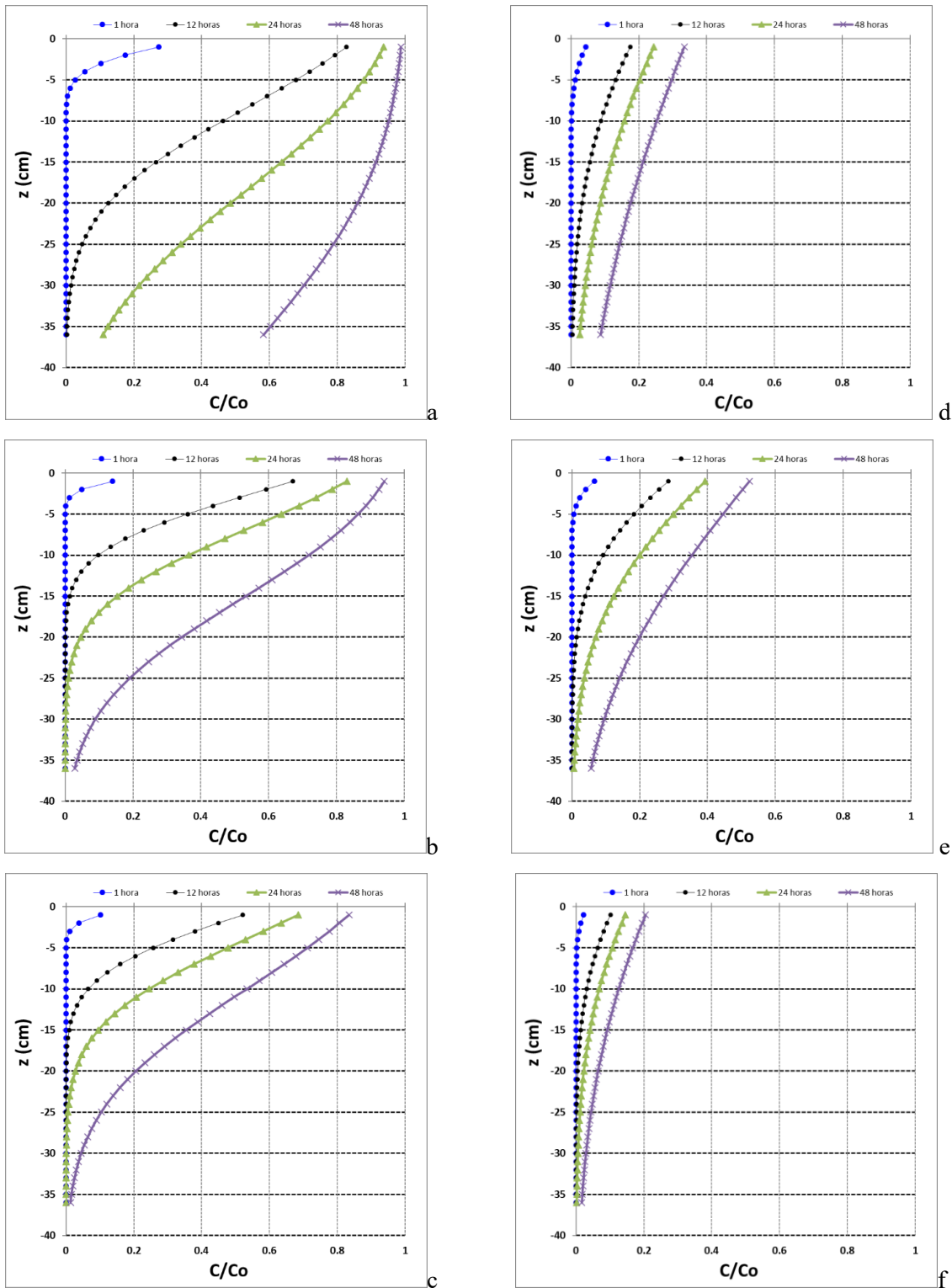


Figura 18: Dinâmica do íon potássio no solo arenoso para as doses de biopolímero (a) 0; (b) 0,5 e (c) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo e no solo argiloso para as doses de biopolímero (d) 0; (e) 0,5 e (f) 1,0 g L<sup>-1</sup> de solo, na simulação de diferentes tempos de aplicação da solução (1 hora, 12 horas, 24 horas e 48 horas).

## 7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesses experimentos observamos que a presença do biopolímero, nesse avaliado, interferiu nos parâmetros da dinâmica da água de ambos os solos aqui estudados e na dinâmica dos nutrientes na solução desses solos.

Temos como resultados principais o incremento da capacidade de retenção de água na presença do biopolímero em ambos os solos, elevando a quantidade de água retida no solo na fração saturada, sem interferir na quantidade de água retida no solo na fração residual, mostrando que o intervalo de água disponível foi elevado em 11% e 18% nos solos arenoso e argiloso nas maiores doses do biopolímero; também a redução da velocidade da água nos poros dos solos arenoso e argiloso em 72% e 61% respectivamente, e por consequência a dispersão dos nutrientes nitrogênio e potássio na solução do solo, elevando a sua permanência nas camadas mais superficiais.

Com uso da modelagem da dinâmica dos nutrientes por meio do Hydrus-1D, concluímos que o uso do biopolímero melhora a permanência dos nutrientes nitrogênio e potássio, nas camadas superficiais do solo.



## REFERÊNCIAS

- Altschul SF, Madden TL, Schaffer AA, Zhang J, Zhang Z, Miller W, Lipman DJ (1997) Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. **Nucleic Acids Res** 25:3389–3402.
- Abedi-Koupai, J. E Asadkazemi, J. Effects of a hydrophilic polymer on the field performance of an ornamental plant (*Cupressus arizonica*) under reduced irrigation regimes. **Iran. Polym. J.** 2006, 15, 715–725.
- Agaba, H., et al., Effects of hydrogel amendment to different soils on plant available water and survival of trees under drought conditions. **Clean Soil Air Water**, 2010, 38, 328–335.
- Agência Nacional De Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: 2018. Brasília, 2018. 88 p. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2019.
- Albalasmeh, A.A.; Mohawesh, O.; Gharaibeh, M.A.; Alghamdi, A.G.; Alajlouni, M.A.; Alqudah, A.M. Effect of hydrogel on corn growth, water use efficiency, and soil properties in a semi-arid region. **J. Saudi Soc. Agric. Sci.** 2022.
- Apriyanto, A.; Compart, J.; Fettke, J. A Review of Starch, a Unique Biopolymer—Structure, Metabolism and in Planta Modifications. **Plant Sci.** 2022, 318.
- Azevedo, T.L.F. et al. Uso de Hidrogel na Agricultura. **Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, 2002, v.1, n.1, p.23-31.
- Azizi, A. Kabiri, K. Zohuriaan-Mehr, M.J. Bouhendi, H. Karami, Z. Transamidation: A feasible approach of surface modification to improve absorbency under load of agricultural superabsorbent materials, **Journal of Materials Research** 33(16) (2018) 2327-2335.
- Azzam, R. A. I. Polymeric conditioner gels for desert soils. **Communication in Soil Science Plant**, Philadelphia, 1983, v. 14, p. 739-760.
- Baidakova, M. et al. Polymer acrylic hydrogels with protein filler: Synthesis and characterization. **Agronomy Research**, 2019, 17(S1), 913–922.
- Bakass, M. et al. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polymer: effect of polymer in the drying of the soil and the quality of certain plants. **J. Appl. Polym. Sci.** 2002, 83, 234–243.
- Bresler, E. Convective and pore scale dispersive solute transport in unsaturated heterogeneous fields. **Water Resources Research**, Washington, v.37, n. 6. p.1683-1693, 1981.
- Borrell AK, Hammer GL, Henzel RG (2000) Does maintaining green leaf area in sorghum improve yield under drought? II. Dry matter production and yield. **Crop Sci** 40:1037–1048
- Boulton, A., Fornasiero, D. and Ralston, J., (2001). Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. **Intl J Mineral Proc**, 61(1): 13-22

- Buchholz, F. L. E Graham, A. T. (Eds.). Modern superabsorbent polymer technology. New York, USA.: **John Wiley & Sons, Inc.** 1998.
- Chaithra, G. Sridhara, S. Growth and yield of rainfed maize as influenced by application of superabsorbent polymer and Pongamia leaf mulching, **IJCS** 6(5) (2018) 426-430.
- Chambers, W. Biodegradable absorbent material and method of manufacture. **US Patent**. 2010-797259, 2010.
- Chen, P. et al. Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture. **J. Appl. Polym. Sci.** 2004, 93, 1748–1755.
- Chen, Y. e CHEN, Y. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose hydrogels containing K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer. **Science of the Total Environment**. 2019, 655, 958–967.
- Cotthem, W. van. **O papel de terracottem como um absorvente universal**. 1988. 152 p. Dissertation (Master in Agronomy) - Universidade de Ghent, Ghent, 1988.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro. EMBRAPA-SPI. 2009, 412p.
- Fang, S. et al. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019, 132, 575–584.
- Fernandes, B. S. et al. Coating of urea granules by in situ polymerization in fluidized bed reactors. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2019, 29(1).
- Genuchten, M.T. van, 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 44, 892-898.
- Genuchten, M. T. van; Wierenga, P.J. **Solute dispersion coefficients and retardation factors**. In: **KLUTE, A. (Ed.) Methods of soil analysis, Part 1**. Physical and mineralogical methods Madison: Asa, 1986. chap 44.p1025-1054.
- Gonçalves, A.D.M.A., et al., Temperature effect in potassium and nitrate ions in soil transport. **Eng. Agrícola** 28, 438–447. 2008.
- Grabowska-Polanowska, B.; Garbowski, T.; Bar-Michalczyk, D.; Kowalczyk, A. The benefits of synthetic or natural hydrogels application in agriculture: An overview article. **J. Water L. Dev.** 2021, 51, 208–224.
- Guo, Y.; Guo, R.; Shi, X.; Lian, S.; Zhou, Q.; Chen, Y.; Liu, W.; Li, W. Synthesis of cellulose-based superabsorbent hydrogel with high salt tolerance for soil conditioning. **Int. J. Biol. Macromol.** 2022, 209, 1169–1178
- Han, Y.G., et al. Porosity change model for watered super absorbent polymer-treated soil. **Environ. Earth Sci.** 2010, 61, 1197–1205.

- Heise, K. et al. From Agricultural Byproducts to Value-Added Materials: Wheat Straw-Based Hydrogels as Soil Conditioners? **American Chemical Society Sustainable Chemistry and Engineering**. 2019, 7, 8604–8612
- Hillel, D. **Environmental soil physics**. San Diego: Academic Press, 771 p, 1998.
- Huttermann, A., et al. Application of superabsorbent polymers for improving the ecological chemistry of degraded or polluted lands. **Clean Soil Air Water**, 2009, 37, 517–526.
- Johnston, P. et al. Hydrophobic – hydrophilic switchable polymers for use in agriculture. **United States Patent Application Publication**, 2019/0055470, 2019.
- Jyothi, A. N. Starch graft copolymers: Novel applications in industry. **Composite Interfaces**, 2010, 17, 165–174.
- Kang, S.H. Hong, S.G. Moon, J. Absorption kinetics of superabsorbent polymers (SAP) in various cement-based solutions, **Cement and Concrete Research** 97 (2017) 73-83.
- Kazeminejadfard, F.; Hojjati, M. R. Preparation of superabsorbent composite based on acrylic acid-hydroxypropyl distarch phosphate and clinoptilolite for agricultural applications, **Journal of Applied Polymer Science**. 2018, 47365-47379.
- Kosambi DD (1944) The estimation of map distance from recombination values. **Ann Eugen** 12:172-175.
- Mignon, A. Snoeck, D. Dubruel, P. Van Vlierberghe, S. De Belie, N. Crack Mitigation in Concrete: Superabsorbent Polymers as Key to Success? **Materials** 10(3) (2017) 237.
- Misiewicz, J.; Datta, S.S.; Lejcuś, K.; Marczak, D. The Characteristics of Time-Dependent Changes of Coefficient of Permeability for Superabsorbent Polymer-Soil Mixtures. **Materials**. 2022, 15, 4465.
- Mudiyanselage, T.K. Neckers, D.C. Highly absorbing superabsorbent polymer, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry** 46(4) (2008) 1357-1364.
- Neamjan, N. et al. Preparation of Superabsorbent Polymer from Sugarcane Bagasse via Extrusion Process. **Sugar Tech**. 2018, online publication, <https://doi.org/10.1007/s12355-018-0670-7>
- Ni, B., et al. Novel slow release multielement compound fertilizer with hydroscopicity and moisture preservation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2010, 49, 4546–4552.
- Nielsen, D.R.; Biggar, J.W. Miscible displacement: I. Experimental information. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 25:1-5, 1961.
- Nielsen, D.R.; Biggar, J.W. Miscible displacement: V. Exchange processes. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v.27, p.623-627, 1963.
- Oliveira, R. A. et al. Influência de um polímero hidroabsorvente sobre a retenção de água no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental** [online]. 2004, vol.8, n.1, pp. 160-163.



- Olson, G. et al. Superabsorbent polymer seed coatings and associated methods. **United States Patent Application Publication**, 10,021,824, 2018.
- Orikiriza, L.J.B., et al. Amending soils with hydrogels increases the biomass of nine tree species under non-water stress conditions. **Clean Soil Air Water**, 2009, 37, 615–620.
- Pelto, J. Leivo, M. Gruyaert, E. Debbaut, B. Snoeck, D. De Belie, N. Application of encapsulated superabsorbent polymers in cementitious materials for stimulated autogenous healing, **Smart Materials and Structures** 26(10) (2017) 105043.
- Qiao, D. Liu, H. Yu, L. Bao, X. Simon, G.P. Petinakis, E. Chen, L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer, **Carbohydrate polymers** 147 (2016) 146-154.
- Raij, B. van; et al. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed.** Campinas, Instituto Agrônômico, 1996. 285p. (Boletim Técnico, 100)
- Razmjou, A. Simon, G.P. Wang, H. Effect of particle size on the performance of forward osmosis desalination by stimuli-responsive polymer hydrogels as a draw agent, **Chemical Engineering Journal** 215 (2013) 913-920.
- Richards, L.A., 1931. **Capillary conduction of liquids through porous mediums.** Physics (College. Park. Md). 1, 318–333.
- Roth, K. **Lecture notes in soil physics: version 3.2.** Stuttgart: University of Hohenheim, Institute of Soil Science, 180 p., 1996.
- Saruchi, et al. Biodegradable hydrogels of tragacanth gum polysaccharide to improve water retention capacity of soil and environment-friendly controlled release of agrochemicals. **International Journal of Biological Macromolecules.** 2019, 132,1252–1261
- Šimůnek, J., et al., 2006. Colloid-Facilitated Solute Transport in Variably Saturated Porous Media. **Vadose Zo. J.** 5, 1035.
- Šimůnek, J. & Genuchten, M. T. van, 1999. Estimating unsaturated soil hydraulic properties from tension disc infiltration data by numerical inversion. **Water Resour. Res.**, 32(9): 2683-2696.
- Sinclair, T. R.; Ludlow, L. Water and nitrogen limitations in soybean grain production: I., model development. **Field Crops Research**, New York, 1986, v. 15, p. 125-141.
- Spitalniak, M. et al. The Influence of a Water Absorbing Geocomposite on Soil Water Retention and Soil Matric Potential. **Water**, 2019, 11, 1731-1751.
- Stockhausen, H. **Informações técnicas.** Santiago de Chile: Stocksorb, 1995. 7 p.
- Taiz, L.; Zeiger, E. **Fisiologia vegetal.** 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.
- Toride, N., F. J. et al. **The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments**, Version 2.1. Research Report No.137, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California, 119 p., 1999.

- Van den Heede, P. Mignon, A. Habert, G. De Belie, N. Cradle-to-gate life cycle assessment of self healing engineered cementitious composite with in-house developed (semi-) synthetic superabsorbent polymers, **Cement and Concrete Composites** 94 (2018) 166-180.
- Viero, P.W.M. et al. The effect of a soil amended hydrogel on the establishment of a *Eucalyptus grandis* clone on a sandy clay loam soil in Zululand during winter. **Southern Afr. Forest. J.** 2002, 193, 65–75.
- Wang, H. **Describing and predicting breakthrough curves for non-reactive solute transport in statistically homogeneous porous media.** 2002. Thesis (Degree of Doctor of Philosophy in Crop and Soil Environmental Science) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 2002.
- Wofford, J. R. E Koski, A. J. **A polymer for the drought years.** Richmond: Green, 1990. Disponível em: <<http://kimberly.ars.usda.gov>>
- Xiao, X. Yu, L. Xie, F. Bao, H. Liu, H. Ji, Z. Chen, L. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer, **Chemical Engineering Journal** 309 (2017) 607-616.
- Xu, S. et al. Characterization of slow-release collagen-g-poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-iron(III) superabsorbent polymer containing fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018, 47178-47188.
- Yabuki, A. Tanabe, S. Fathona, I.W. Self-healing polymer coating with the microfibers of superabsorbent polymers provides corrosion inhibition in carbon steel, **Surface and Coatings Technology** 341 (2018) 71-77.
- Ye, X.; Peng, H.; Liu, X.; Xiong, H.; Wang, N.; Yang, F.; Kong, Y.; Yang, Z.; Lei, Z. Preparation and fertilizer retention/anti-leakage performances of superabsorbent composite based on hydroxypropyl methyl cellulose. **Carbohydr. Polym.** 2021, 274, 118636.
- Yu, Y. Liu, L. Kong, Y. Zhang, E. Liu, Y. Synthesis and properties of N-maleyl chitosan-cross linked poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbents, **Journal of Polymers and the Environment** 19(4) (2011) 926-934.
- Zeng Z-B (1994) Precision mapping of quantitative trait loci. **Genetics** 136:1457-1468.
- Zhang, B. Cui, Y. Yin, G. Li, X. Liao, L. Cai, X. Synthesis and swelling properties of protein-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite, **Polymer Composites** 32(5) (2011) 683-691.
- Zhang, M. Cheng, Z. Zhao, T. Liu, M. Hu, M. Li, J. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 62(35) (2014) 8867-8874.

- Zhao, C. et al. Salt-Tolerant Superabsorbent Polymer with High Capacity of Water-Nutrient Retention Derived from Sulfamic Acid-Modified Starch. **American Chemical Society Omega**, 2019, 4, 5923–5930.
- Zohuriaan-Mehr, M.J. Omidian, H. Doroudiani, S. Kabiri, K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials, **J Mater Sci** 45(21) (2010) 5711-5735.
- Zohuriaan-Mehr, M. J. E Kabiri, K. Superabsorbent polymer materials: A review. **Iranian Polymer Journal**, 2008, 17(6), 451–477.