



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

NILTON SÉRGIO HERNANDES FILHO

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS COMO MATERIAIS FUNCIONAIS
PARA APLICAÇÕES EM AMBIENTES AGRÍCOLAS E NATURAIS**

NILTON SÉRGIO HERNANDES FILHO

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS COMO MATERIAIS FUNCIONAIS
PARA APLICAÇÕES EM AMBIENTES AGRÍCOLAS E NATURAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Martinez de Oliveira.

Coorientadora: Dra. Beatriz Marjorie Marim

Londrina
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

N712h Filho, Nilton Sergio Hernandes.

Hidrogéis biodegradáveis como materiais funcionais para aplicações em ambientes agrícolas e naturais / Nilton Sergio Hernandes Filho. - Londrina, 2026.
76 f.

Orientador: André Luiz Martinez de Oliveira.

Coorientadora: Beatriz Marjorie Marim.

Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2026.
Inclui bibliografia.

1. tese aborda o desenvolvimento de hidrogéis biodegradáveis para aplicação agrícola. O estudo avalia sua composição, estrutura e capacidade de absorção e retenção de água. Também investiga o efeito dos hidrogéis no desenvolvimento de plantas sob diferentes condições hídricas. Por fim, avalia a extrusão reativa como uma tecnologia sustentável e escalável para sua produção. - Tese. I. Luiz Martinez de Oliveira., André. II. Marjorie Marim, Beatriz. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.

CDU 66

NILTON SÉRGIO HERNANDES FILHO

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS COMO MATERIAIS FUNCIONAIS
PARA APLICAÇÕES EM AMBIENTES AGRÍCOLAS E NATURAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra Érika Signori Romagnoli
Universidade Estadual de Londrina-UEL

Prof. Dr. Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina-UEL

Dra. Fabíola Azanha de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina-UEL

Prof. Dra. Daniele Sartori
Universidade Estadual de Londrina-UEL

Londrina, ____ de ____ de ____.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta tese representa uma das etapas mais importantes e profundamente desejadas da minha vida. Este trabalho é resultado de anos de esforço, renúncias e perseverança, marcados por desafios acadêmicos e, sobretudo, pessoais. Nada disso teria sido possível sem o apoio, direto ou indireto, de pessoas que caminharam comigo, sustentando-me nos momentos mais difíceis e celebrando comigo cada pequena conquista.

Primeiramente, agradeço a Deus, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas, por Sua infinita bondade e misericórdia. Foi Ele quem me deu forças quando as minhas pareciam não ser suficientes, quem me amparou nos dias de angústia e quem iluminou meu caminho para que eu não desistisse. Sua presença constante foi meu refúgio, minha esperança e minha fonte de equilíbrio ao longo de toda essa jornada.

À minha família, expresso minha mais profunda gratidão pelo amor incondicional e pelo apoio constante. Em memória de meu pai, Nilton Sérgio Hernandez, deixo aqui minha eterna gratidão por tudo o que me ensinou, pelo exemplo de coragem, dignidade e perseverança diante das provas da vida. Mesmo nos momentos mais difíceis, sua força e sua fé me inspiraram a seguir em frente. Esta conquista também é sua. À minha mãe, Silvana de Freitas Rocha, agradeço por todo amor, cuidado, dedicação e força. Seu apoio foi essencial para que eu pudesse continuar, mesmo quando tudo parecia pesado demais.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Luiz Martinez de Oliveira, registro minha mais sincera gratidão pela oportunidade, pela confiança, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela paciência e compreensão ao longo de todo o doutorado. Este período não foi fácil, especialmente pela necessidade de conciliar a pós-graduação com os cuidados dedicados ao meu pai. Sua sensibilidade, empatia e apoio foram fundamentais para que eu conseguisse seguir adiante e concluir este trabalho. Serei sempre grato por sua postura humana e por acreditar em mim mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, ao Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, aos professores e aos técnicos de laboratório, pelo suporte, pelos ensinamentos e pela contribuição para o meu crescimento acadêmico. Em especial, expresso minha profunda gratidão à Professora Daniele Sartori, pelo apoio constante, pela disponibilidade, pelos valiosos conselhos e pela confiança ao longo de toda a minha trajetória na pós-graduação. Desde minha chegada ao Departamento de Bioquímica e Biotecnologia até a conclusão deste ciclo, sua orientação, incentivo e acolhimento foram fundamentais para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), agradeço pelo apoio financeiro, essencial para a realização deste projeto.

À Dra. Beatriz Marjorie Marim e à Dra. Fabíola Carvalho, expresso minha gratidão mais profunda e sincera. O apoio, a paciência, a disponibilidade, o carinho e a amizade de vocês fizeram toda a diferença em um período extremamente delicado da minha vida, marcado pelas dificuldades relacionadas à saúde do meu pai. Sem a presença, a compreensão e o acolhimento de vocês, eu certamente não teria chegado até aqui. Vocês alegravam meus dias, fortaleciam minha esperança e me ajudaram a não desistir quando tudo parecia difícil demais. Levo comigo uma gratidão eterna por tudo o que fizeram por mim.

Ao meu irmão, Pedro Henrique Hernandes, deixo registrado todo o meu amor e gratidão. Obrigado pelo companheirismo, pelo apoio silencioso, pela presença constante e pelo carinho nos momentos em que mais precisei. Você foi e sempre será uma parte essencial da minha força. Amo você profundamente.

Às minhas amigas Leticia Fernandes e Bianca Vicente, sou extremamente grato pela amizade verdadeira, pelo carinho, pelas vivências compartilhadas, pelas confidências, pelos sorrisos e pelo apoio incondicional. A presença de vocês tornou essa caminhada mais leve e humana. Agradeço a Deus por ter cruzado nossos caminhos e por ter me presenteado com amizades tão especiais.

Às minhas amigas Paloma Ferrari Velasco, Letícia Ferreira, Cristina Aparecida Lopes e Noêmia Andrade Tavares, expresso minha mais profunda e sincera gratidão pelo amor verdadeiro, pela amizade leal e pelo companheirismo constante que foram sustento nos momentos de cansaço e celebração nas conquistas; vocês foram acolhimento nos dias difíceis, luz nas incertezas e força silenciosa que me impulsionou a seguir em frente. À Lara Munique Ferracin, que mesmo à distância esteve sempre presente, agradeço pela torcida incansável, pelas palavras de incentivo e pelo carinho que atravessou qualquer barreira física, fortalecendo-me nos momentos mais desafiadores. Ao meu amigo Samuel Camilo, sou imensamente grato pela parceria generosa, pelas ideias compartilhadas, pelas conversas construtivas e pela ajuda mútua que foram fundamentais para superar os obstáculos desta jornada acadêmica.

Aos colegas de curso e do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, registro meu agradecimento pelas trocas enriquecedoras, pelo convívio harmonioso e pelos aprendizados que contribuíram não apenas para minha formação profissional, mas também para meu crescimento pessoal ao longo dessa caminhada.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Levo comigo a certeza de que nenhum esforço é em vão e de que todo gesto de apoio retorna em forma de aprendizado e crescimento. Que Deus continue iluminando os caminhos de cada um de vocês.

Dedico este trabalho, em memória, ao meu pai, Nilton Sérgio Hernandez, e à minha grande amiga e irmã de coração, Andressa Jaqueline de Oliveira, que enfrentaram o câncer com uma coragem que ultrapassa as palavras e com uma força que permanece como exemplo permanente em minha vida.

Mesmo diante da dor, das incertezas e das limitações impostas ao corpo, jamais desistiram. Lutaram com dignidade e esperança até o último instante, sustentados por uma fé silenciosa e por uma confiança profunda no sentido maior da existência. Suas trajetórias transformaram-se em verdadeiras lições de amor, perseverança e grandeza, ensinando-me que as experiências mais difíceis podem ser caminhos de aprendizado e crescimento interior.

Levo comigo a convicção de que nenhum sofrimento é vazio de significado e de que cada desafio carrega em si a oportunidade de fortalecimento do espírito. Seus exemplos continuam vivos em minha caminhada, amparando-me nos momentos de fragilidade e lembrando-me de que a vida ultrapassa os limites da matéria e se estende para além do que os olhos podem ver.

Que este trabalho seja também reflexo da força que herdei de vocês, do amor que permanece e da certeza de que os laços verdadeiros não se perdem — apenas se transformam. Esta conquista também lhes pertence.

Correções

Bem-aventurado o espírito que compreende a correção do Senhor e aceita-a sem relutar. Raras, todavia, são as criaturas que conseguem entendê-la e suportá-la.

Por vezes, a repreensão generosa do Alto – símbolo de desvelado amor – atinge o campo do homem, traduzindo advertência sagrada e silenciosa, mas, na maioria das ocasiões, a mente encarnada repele o aguilhão salvador, mergulha dentro da noite da rebeldia, elimina possibilidades preciosas e qualifica de infortúnio insuportável a influência renovadora, destinada a clarear-lhe o escuro e triste caminho.

Muita gente, em face do fenómeno regenerativo, apela para a fuga espetacular da situação difícil e entrega-se, inerte, ao suicídio lento, abandonando-se à indiferença integral pelo próprio destino.

Quem assim procede não pode ser tratado por filho, porquanto isolou a si mesmo, afastou-se da Providência Divina e ergueu compactas paredes de sombra entre o próprio coração e as Bênçãos Paternas.

Aqueles que compreendem as correções do Todo Misericordioso reajustam-se em círculo de vida nova e promissora.

Vencida a tempestade íntima, revalorizam as oportunidades de aprender, servir e construir e, fundamentados nas amargas experiências de ontem, aplicam as graças da vida superior, com vistas ao amanhã.

Não te esqueças de que o mal não pode oferecer retificações a ninguém. Quando a correção do Senhor alcançar-te o caminho, aceita-a, humildemente, convicto de que constitui verdadeira mensagem do Céu.

Francisco Cândido Xavier, pelo espírito Emmanuel, Pedro Leopoldo, 22 de fevereiro de 1950.

FILHO, N. S. H. 2026, **Hidrogéis biodegradáveis como materiais funcionais para aplicações em ambientes agrícolas e naturais**. 76p. Tese (doutorado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, ano de 2026.

RESUMO

Os hidrogéis biodegradáveis representam uma alternativa promissora para a promoção da agricultura regenerativa, pois são capazes de absorver, armazenar e liberar água e nutrientes de forma controlada e reversível, contribuindo para a manutenção da umidade do solo, a estimulação da atividade microbiológica e o equilíbrio dos serviços ecossistêmicos, com efeitos diretos no desenvolvimento vegetal. Nesse contexto, este estudo investigou a síntese e a caracterização de hidrogéis formulados a partir de biopolímeros e biomateriais naturais, incluindo amido, celulose, gelatina, casca de aveia, grafite, carboximetilcelulose (CMC), tanino, ácido cítrico, glicerol e meio de cultura MCA-4 contendo a bactéria promotora do crescimento vegetal *Azospirillum brasilense* Ab-V5. Quatro formulações distintas de hidrogéis foram desenvolvidas variando-se as proporções dos componentes da matriz sólida, com o objetivo de integrar sustentabilidade, desempenho funcional e viabilidade tecnológica em um material com potencial para aplicações agrícolas. As misturas foram previamente homogeneizadas e processadas por extrusão reativa utilizando uma extrusora de rosca simples em escala laboratorial, seguida de secagem e peletização dos materiais obtidos, utilizando glicerol como plastificante e ácido cítrico como agente reticulante. A caracterização físico-química e estrutural foi realizada por meio da avaliação da porosidade, análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), identificação de grupos funcionais e interações químicas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além da determinação da capacidade de intumescimento, retenção de água e isothermas de sorção de água. Entre as quatro formulações desenvolvidas, o hidrogel H1 apresentou desempenho superior de intumescimento, atingindo grau de intumescimento de 244% após 24 horas de imersão em água, e promoveu maior crescimento radicular nos ensaios biológicos, com comprimento médio de raiz de 2,79 cm no quinto dia de avaliação, significativamente superior ao observado para a amostra controle (0,91 cm). Os resultados indicam que o desempenho dos hidrogéis é influenciado pela interação entre a capacidade de absorção de água, a composição da formulação e as características estruturais da rede polimérica. Além disso, o processo de produção dos hidrogéis por extrusão reativa demonstrou eficiência tecnológica, capacidade de processamento contínuo, baixa geração de efluentes e potencial de escalabilidade para produção em larga escala, reforçando a viabilidade desses materiais para aplicações agrícolas.

Palavras-chave: Agricultura regenerativa, Extrusão reativa, Fibra Natural, Grafite, Hidratação do Solo, Hidrogéis Agrícolas.

FILHO, N. S. H. 2026, Biodegradable Hydrogels as Functional Materials for Applications in Agricultural and Natural Environments. 76p. Thesis (Doctorate in Biotechnology) – State University of Londrina, Londrina, 2026.

ABSTRACT

Biodegradable hydrogels represent a promising alternative for promoting regenerative agriculture, as they are capable of absorbing, storing, and releasing water and nutrients in a controlled and reversible manner, thereby contributing to soil moisture maintenance, stimulation of microbiological activity, and balance of ecosystem services, with direct effects on plant development. In this context, this study investigated the synthesis and characterization of hydrogels formulated from biopolymers and natural biomaterials, including starch, cellulose, gelatin, oat hulls, graphite, carboxymethyl cellulose (CMC), tannin, citric acid, glycerol, and MCA-4 culture medium cultivated with the plant growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense* Ab-V5. Four distinct hydrogel formulations were developed by varying the proportions of the solid matrix components, aiming to integrate sustainability, functional performance, and technological feasibility into a material with potential agricultural applications. The mixtures were previously homogenized and processed by reactive extrusion using a laboratory-scale single-screw extruder, followed by drying and pelletizing of the obtained materials, using glycerol as a plasticizer and citric acid as a crosslinking agent. Physicochemical and structural characterization was performed through porosity evaluation, morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM), identification of functional groups and chemical interactions by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as determination of swelling capacity, water retention, and water sorption isotherms. Among the four developed formulations, hydrogel H1 exhibited superior swelling performance, reaching a swelling degree of 244% after 24 hours of water immersion, and promoted greater root growth in biological assays, with an average root length of 2.79 cm on the fifth day of evaluation, significantly higher than that observed for the control sample (0.91 cm). The results indicate that the performance of the hydrogels is influenced by the interaction between water absorption capacity, formulation composition, and structural characteristics of the polymeric network. Furthermore, the hydrogel production process via reactive extrusion demonstrated technological efficiency, continuous processing capability, low effluent generation, and scalability potential for large-scale production, reinforcing the feasibility of the material for agricultural applications.

Keywords:Regenerative agriculture; Reactive extrusion; Natural fiber; Graphite; Soil hydration; Agricultural hydrogels.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
Figura 01 –Estrutura molecular da amilose (a) amilopectina (b)	25
Figura 02 – Estrutura molecular da celulose	26
Figura 03 – Estrutura química da gelatina	28
Figura 04 – Representação esquemática de uma extrusora monorroscas	32
Figura 05 – Esquema de uma rosca de três zonas	32
CAPÍTULO 2- Innovative Eco-Friendly Hydrogels: A New Approach to Enhance Soil Water Retention and Plant Growth.....	43
Figura 01 –Appearance of hydrogel pellets after being immersed in water for 72h (first column) and 0h (second column).	51
Figura 02 – FTIR spectra of hydrogel samples.....	57
Figura 03 –Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of hydrogel formulations (H1–H4)..	60
Figura 04 – Moisture sorption isotherms of hydrogel formulations produced by reactive extrusion.	62
Figura 05 –X-ray diffraction (XRD) patterns of hydrogel formulations produced by reactive extrusion, showing differences in crystalline and amorphous regions associated with the incorporation of graphite, tannin, cellulose, and lignocellulosic components into the polymeric matrix.	65

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
OBJETIVO GERAL	19
1 CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
1.1 BIOECONOMIA CIRCULAR	20
1.2 BIOPOLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	22
1.2.1 Amido.....	23
1.2.2 Celulose e carboximetilcelulose	25
1.2.3 Gelatina.....	27
1.3 ADITIVOS FUNCIONAIS EMPREGADOS NA FORMULAÇÃO DOS HIDROGÉIS	28
1.4 CULTIVO DE <i>AZOSPIRILLUM BRASILENSE</i> EM MEIO DE CULTURA MCA-4.....	30
1.5 PROCESSO DE EXTRUSÃO	31
1.6 HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO AGRÍCOLA	34
REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO 2- INNOVATIVE ECO-FRIENDLY HYDROGELS: A NEW APPROACH TO ENHANCE SOIL WATER RETENTION AND PLANT GROWTH.....	43
1. INTRODUCTION	43
2 MATERIAL AND METHODS	46
2.1 MATERIALS	46
2.2 HYDROGEL PRODUCTION	46
2.3 CHARACTERIZATION	47
2.3.1 Swelling Degree	47
2.3.2 Water Solubility.....	48
2.3.3 Microtomography and Porosity Analysis	48
2.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Analysis	49
2.3.5 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	49
2.3.6 Water Adsorption Isotherms	49
2.3.7 Scanning Electron Microscopy.....	50
2.3.8 Effect of Hydrogel Application on Plant Growth	50
3 RESULTS AND DISCUSSIONS	51
3.1 SWELLING DEGREE	51

3.2	WATER SOLUBILITY	54
3.3	MATERIAL POROSITY.....	54
3.4	FOURIER TRANSFORM-INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)	57
3.5	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY	59
3.6	WATER ADSORPTION ISOTHERMS	61
3.7	X-RAY DIFFRACTION (XRD).....	64
3.8	EFFECT OF HYDROGEL APPLICATION ON PLANT GROWTH	66
4.	CONCLUSIONS.....	69
	REFERENCES	70
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional global e a intensificação das atividades agrícolas têm ampliado significativamente a pressão sobre os recursos naturais, especialmente os recursos hídricos. Esse cenário tem intensificado a demanda por alimentos, energia e água, reforçando a necessidade do desenvolvimento de tecnologias e práticas sustentáveis que favoreçam a conservação dos recursos naturais e a eficiência dos sistemas produtivos.

Nesse cenário, a agricultura destaca-se como o principal setor consumidor de água doce, responsável por aproximadamente 70% do uso global desse recurso. Por outro lado, crescente variabilidade climática tem provocado eventos mais frequentes de escassez hídrica, com impactos diretos na produtividade agrícola, evidenciando a necessidade de tecnologias que promovam maior eficiência no uso da água. Paralelamente, conceitos associados à economia circular têm incentivado o desenvolvimento de tecnologias baseadas em biomassa e resíduos agroindustriais, visando agregar valor aos recursos naturais e reduzir impactos ambientais, ao mesmo tempo em que contribuem para sistemas agrícolas mais resilientes e regenerativos (KAUR et al., 2023; PERDOMO; CURBELO, 2023).

Entre as tecnologias emergentes voltadas ao manejo eficiente da água no solo, destacam-se os hidrogéis, materiais poliméricos tridimensionais capazes de absorver e reter grandes quantidades de água em sua estrutura. Essa característica está associada à presença de grupos funcionais hidrofílicos, como hidroxilas, carboxilas e amidas, distribuídos ao longo de uma rede polimérica reticulada, que favorecem interações com moléculas de água. A integridade estrutural desses materiais é mantida por ligações cruzadas físicas ou químicas entre as cadeias poliméricas, formando uma reticulação estável que impede a dissolução do material mesmo em condições de elevada hidratação. Propriedades como capacidade de intumescimento, porosidade, resistência mecânica e cinética de liberação de água estão diretamente relacionadas à composição da matriz e ao grau de reticulação estabelecido entre os polímeros constituintes (MARIM et al., 2022; MARIM 2023; KAUR et al., 2023; KISHIMA et al., 2025).

Apesar do potencial dos hidrogéis para aplicações agrícolas, muitos materiais atualmente utilizados são produzidos a partir de polímeros sintéticos e

métodos de síntese que envolvem múltiplas etapas químicas e elevado consumo de solventes. Esses fatores podem aumentar o custo de produção, dificultar o escalonamento industrial e gerar impactos ambientais negativos associados ao processamento e ao uso destes materiais sintéticos. Além disso, a dependência de rotas sintéticas convencionais pode limitar a incorporação de biomateriais de origem natural e restringir o desenvolvimento de sistemas agrícolas regenerativos. Dessa forma, torna-se relevante explorar estratégias de síntese capazes de integrar eficiência de processamento, menor geração de resíduos e maior compatibilidade com matérias-primas renováveis (KAUR et al., 2023).

Nesse contexto, a extrusão reativa destaca-se como uma alternativa tecnológica promissora para a síntese de materiais poliméricos. Esse processo permite que reações químicas ocorram simultaneamente à mistura e ao processamento do material dentro do equipamento, possibilitando a formação de redes poliméricas em um sistema contínuo. A extrusão reativa apresenta vantagens importantes, como redução significativa do uso de solventes, menor geração de efluentes, maior eficiência energética e potencial de escalonamento industrial. Além disso, o controle de parâmetros como temperatura, cisalhamento e tempo de residência permite modular a estrutura da rede polimérica formada, tornando essa técnica particularmente interessante para a produção de hidrogéis destinados a aplicações ambientais e agrícolas (SOUZA et al., 2012).

A seleção dos materiais utilizados na formulação dos hidrogéis foi baseada em suas propriedades químicas e estruturais, visando obter uma matriz com características adequadas para aplicação agrícola. O amido foi empregado como principal componente da matriz polimérica devido à sua abundância, baixo custo e elevada concentração de grupos hidroxila, que favorecem sua interação com a água e participam da formação da estrutura do hidrogel. A celulose e a carboximetilcelulose foram incorporadas devido à sua elevada hidrofilicidade e capacidade de promover maior organização e estabilidade da matriz, favorecendo a retenção de água e a integridade do material. A gelatina, um polímero proteico, foi utilizada devido à presença de grupos funcionais, como amida e carboxila, capazes de estabelecer interações intermoleculares e contribuir para a coesão da rede polimérica.

Além dos polímeros biodegradáveis, outros componentes foram incorporados à formulação com funções específicas na modulação das propriedades do hidrogel. O glicerol foi empregado como plastificante, atuando na redução da

rigidez da matriz e no aumento da flexibilidade do material, enquanto o ácido cítrico foi utilizado como agente de reticulação, promovendo interações entre os grupos funcionais presentes nos polímeros e contribuindo para a estabilidade da rede formada. Adicionalmente, a casca de aveia, o tanino e o grafite foram incorporados como componentes funcionais, com o objetivo de modificar características estruturais e físico-químicas da matriz polimérica. Esses componentes podem influenciar propriedades como porosidade, interação com a água e estabilidade do material no ambiente do solo (XING et al., 2014; PADZIL et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017; DAS et al., 2019; SALLEH et al., 2019; HUBBE et al., 2020; VIRMA et al., 2020; RAHMAN et al., 2021).

Por fim, foi incorporado à formulação o sobrenadante obtido a partir do cultivo de *Azospirillum brasilense* em meio MCA-4. Esse sobrenadante, livre de células bacterianas viáveis, contém metabólitos produzidos pelo microrganismo durante o crescimento, com potencial de influenciar o desenvolvimento vegetal. A incorporação desses compostos teve como objetivo associar os metabólitos microbianos às propriedades de retenção de água do hidrogel biodegradável, buscando o desenvolvimento de um material multifuncional voltado à aplicação agrícola e ao favorecimento do crescimento das plantas.

Apesar dos avanços no desenvolvimento de hidrogéis para aplicações agrícolas, ainda existe uma lacuna científica relacionada à produção de materiais baseados em múltiplos biopolímeros por meio de processos contínuos e ambientalmente mais eficientes. A maioria dos estudos disponíveis na literatura descreve métodos de síntese realizados em sistemas em batelada e com elevada dependência de solventes, o que limita sua aplicação em escala industrial. Nesse sentido, a utilização da extrusão reativa como rota de síntese para hidrogéis formulados a partir de diferentes biopolímeros e biomateriais representa uma abordagem ainda pouco explorada, especialmente no contexto de aplicações agrícolas voltadas ao manejo da água no solo (KAUR et al., 2023).

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar hidrogéis com potencial aplicação agrícola utilizando amido, celulose, gelatina, carboximetilcelulose, casca de aveia, grafite e tanino como componentes da matriz polimérica, empregando glicerol como plastificante e ácido cítrico como agente de reticulação, por meio do processo de extrusão reativa em etapa única. A proposta busca avaliar a influência desses materiais na formação da rede polimérica e nas

propriedades estruturais e funcionais dos hidrogéis obtidos, bem como investigar seu potencial para retenção de água e aplicação em sistemas agrícolas.

A presente tese está dividida em dois capítulos para melhor apresentação do trabalho realizado:

- Capítulo 01- Fundamentação teórica.
- Capítulo 02- Innovative Eco-Friendly Hydrogels: A New Approach to Enhance Soil Water Retention and Plant Growth.

OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar hidrogéis biodegradáveis à base de biopolímeros, produzidos por extrusão reativa, e avaliar seu potencial como material para retenção hídrica e condicionadores de solo em sistemas agrícolas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar quatro formulações de hidrogéis biodegradáveis por extrusão reativa, utilizando amido, celulose e casca de aveia como matriz polimérica, com incorporação de grafite e tanino como componentes funcionais;
- Caracterizar a morfologia e a microestrutura dos hidrogéis por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Determinar as características químicas e estruturais dos materiais utilizando espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar a porosidade dos hidrogéis obtidos e sua relação com o desempenho de absorção e intumescimento;
- Quantificar a capacidade de intumescimento e adsorção de água dos materiais, correlacionando esses parâmetros com seu potencial de aplicação agrícola.
- Avaliar preliminarmente o desempenho biológico dos materiais quanto ao crescimento radicular de plântulas de milho.

1 CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 BIOECONOMIA CIRCULAR

A bioeconomia circular é uma área em constante evolução que vem ganhando destaque nas comunidades acadêmicas e políticas. Sua definição mais amplamente aceita surge na integração entre os princípios da bioeconomia e a economia circular, sendo o termo “bioeconomia circular” introduzido por volta de 2015 e amplamente explorado em publicações científicas desde 2016. A bioeconomia circular é compreendida como um modelo econômico baseado na substituição de insumos fósseis por biomassa renovável com a incorporação de estratégias voltadas à redução e reutilização de resíduos, e aumento da eficiência no uso deste recurso. Enquanto a bioeconomia enfatiza o aproveitamento de matérias-primas de origem biológica, como florestas, culturas agrícolas, resíduos orgânicos e microrganismos, para o desenvolvimento de bioprodutos, a economia circular prioriza a manutenção do valor dos materiais no sistema produtivo pelo maior tempo possível. A bioeconomia circular, portanto, articulam esses dois enfoques, promovendo cadeias produtivas baseadas em recursos renováveis e integradas a práticas de reaproveitamento e valorização de resíduos (AMATO et al., 2017; MAK et al., 2020; TAN, 2021; PERDOMO; CURBELO, 2023; SHARMA; MALAVIVA, 2023).

Para além de seus benefícios ambientais, a bioeconomia circular apresenta uma relação intrínseca com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (ODS-ONU) (MOSHKAL et al., 2022). Ao promover padrões de produção e consumo mais sustentáveis, reduzir o desperdício e incentivar o uso de recursos renováveis, esse modelo econômico contribui para o desenvolvimento sustentável por meio da integração de inovações tecnológicas e biológicas (HOLDEN et al., 2023). Nesse contexto, destacam-se iniciativas como a valorização de resíduos agroindustriais, a substituição de polímeros sintéticos por biopolímeros de origem renovável, o aproveitamento de biomassa lignocelulósica e a produção de materiais biodegradáveis com elevado valor agregado. Essas abordagens são exemplificadas pela utilização de amido e celulose como matrizes poliméricas, pelo aproveitamento da casca de aveia como fonte de biomassa lignocelulósica e pela incorporação de compostos naturais, como o tanino, na obtenção de hidrogéis biodegradáveis. Além

de agregar valor a matérias-primas renováveis e coprodutos agrícolas, esses materiais contribuem para aumentar a retenção e a disponibilidade de água no solo, reduzir a dependência de recursos de origem fóssil e promover práticas agrícolas mais sustentáveis, fortalecendo a conservação dos recursos naturais e a manutenção dos serviços ecossistêmicos.

Entre as contribuições mais relevantes da bioeconomia circular estão sua capacidade de mitigar as mudanças climáticas, por meio da substituição de recursos fósseis por alternativas biológicas, e a melhoria da segurança alimentar, ao otimizar o uso de recursos naturais para a produção de alimentos. Essas características tornam a bioeconomia circular essencial para alcançar os objetivos estabelecidos na Agenda 2030 e consolidam seu papel como catalisador do desenvolvimento sustentável em setores estratégicos da economia (SCHOENMAKERE et al., 2018).

Em 2009, a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) destacou três pilares fundamentais da bioeconomia: o desenvolvimento de novos processos e produtos baseados em conhecimento avançado de genes e processos celulares, a promoção da produção sustentável com o uso de biomassa renovável e bioprocessos eficientes e a integração da biotecnologia em setores diversos para impulsionar inovações tecnológicas e econômicas (KAUTTO, 2013; D'AMATO; KORHONEN, 2021; MCCORMICK).

As tecnologias inovadoras associadas à bioeconomia circular têm possibilitado a conversão de biomassa em produtos aplicáveis a diferentes setores, como bioenergia e biocombustíveis, desenvolvimento de produtos químicos e farmacêuticos, melhoramento genético de culturas agrícolas, purificação e biorremediação de águas residuais, além da produção de bens têxteis, papel e outras commodities (D'AMATO; KORHONEN, 2021). Esse modelo não apenas redefine a relação entre o desenvolvimento econômico e a preservação ambiental, mas também promove a transição para uma economia mais sustentável, abrindo caminhos para soluções inovadoras que integram desenvolvimento econômico, proteção ambiental e bem-estar social (D'AMATO; KORHONEN, 2021).

No contexto desta tese, os princípios da bioeconomia circular são incorporados por meio da utilização de biopolímeros de origem renovável, como amido, celulose e gelatina, associados à valorização de resíduos lignocelulósicos, como a casca de aveia, frequentemente destinada a usos de baixo valor agregado..

Além disso, a produção dos hidrogéis por extrusão reativa em etapa única favorece a integração entre eficiência de processo e redução do uso de solventes. O desenvolvimento de materiais voltados ao manejo hídrico do solo reforça a aplicação funcional de recursos biológicos em sistemas agrícolas, inserindo o trabalho na perspectiva da bioeconomia circular ao propor a conversão de matérias-primas renováveis e resíduos agroindustriais em materiais funcionais com maior valor agregado (LANGMUIR et al., 2023).

1.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis constituem uma classe de materiais poliméricos capazes de sofrer degradação por processos biológicos, principalmente pela ação de microrganismos e de suas enzimas. Durante esse processo, as cadeias poliméricas são inicialmente fragmentadas em compostos de menor massa molecular, que podem ser assimilados pelos microrganismos e posteriormente mineralizados, originando dióxido de carbono (CO_2), água, biomassa e, em condições anaeróbias, metano (CH_4) (ASTM, 2019). A eficiência desse processo depende tanto das características intrínsecas do polímero, como composição química, massa molar, grau de cristalinidade e densidade de reticulação, quanto de fatores ambientais, incluindo temperatura, umidade, disponibilidade de oxigênio e atividade microbiana (MARTINS; SANTANA, 2014; LANDIM et al., 2016; CAZÓN; VÁZQUEZ, 2023).

Nas últimas décadas, o interesse pelos polímeros biodegradáveis tem crescido expressivamente em decorrência das preocupações relacionadas aos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de polímeros convencionais derivados de fontes fósseis. Nesse contexto, esses materiais representam uma alternativa mais sustentável, uma vez que apresentam menor persistência no ambiente e favorecem o desenvolvimento de produtos alinhados aos princípios da economia circular e ao uso racional de recursos naturais (CAZÓN; VÁZQUEZ, 2023).

Quanto à origem, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em naturais, microbianos e sintéticos. Os polímeros naturais são obtidos diretamente de fontes vegetais ou animais, enquanto os polímeros microbianos são produzidos por microrganismos durante processos fermentativos. Já os polímeros sintéticos biodegradáveis são obtidos por rotas químicas convencionais ou a partir de monômeros provenientes de fontes renováveis, sendo projetados para apresentar

degradação controlada sob condições específicas. Entre os principais representantes dessas classes destacam-se o amido, a celulose, a gelatina, os poli-hidroxialcanoatos (PHA), o poli(ácido láctico) (PLA), a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(butileno succinato) (PBS) (SAMIR et al., 2022; MEGHA et al., 2023; SHAH et al., 2024).

Além da origem, a estrutura química exerce papel determinante nas propriedades e na biodegradabilidade desses materiais. Fatores como composição química, massa molar, grau de cristalinidade, densidade de reticulação e natureza dos grupos funcionais influenciam diretamente características como absorção de água, resistência mecânica e suscetibilidade à degradação. Em geral, polímeros com maior hidrofiliicidade e menor cristalinidade apresentam maior interação com a água e maior acessibilidade à ação enzimática e microbiana, favorecendo a biodegradação. Em contrapartida, materiais com estruturas mais organizadas e elevada densidade de reticulação dificultam a difusão de água e a atuação dos microrganismos, retardando o processo degradativo (TOKIWA et al., 2009; VERT et al., 2012; MAJJED et al., 2015; SINGH et al., 2020; SASIKANTH et al., 2024).

A ampla variedade de polímeros biodegradáveis e de componentes funcionais disponíveis possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades ajustáveis para diferentes aplicações, incluindo a produção de hidrogéis destinados ao uso agrícola. Nesse contexto, a escolha dos constituintes da formulação influencia diretamente as características estruturais, físico-químicas e funcionais do material obtido. Dessa forma, o conhecimento das propriedades individuais de cada componente é fundamental para compreender sua contribuição na formação da rede polimérica e no desempenho final dos hidrogéis, razão pela qual esses materiais são apresentados e discutidos nos tópicos subsequentes.

1.2.1 Amido

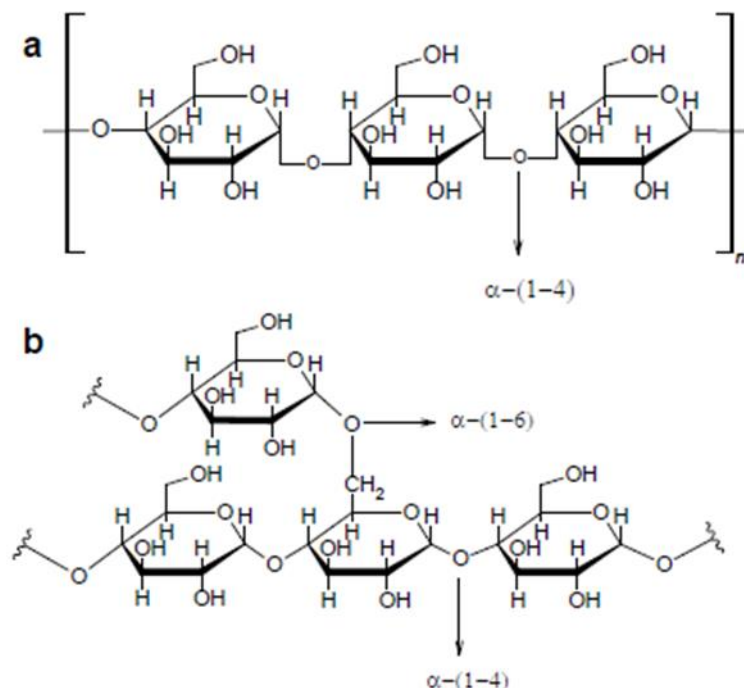
O amido é um dos biopolímeros naturais mais abundantes na biosfera, sendo amplamente obtido de fontes vegetais como tubérculos (batata e mandioca), sementes de cereais (milho, arroz e trigo) e outras matérias-primas amiláceas (ervilha, lentilha, feijão e aveia). Devido à sua renovabilidade, baixo custo e versatilidade para modificações estruturais, essa macromolécula é extensamente utilizada para o desenvolvimento de produtos biodegradáveis, sendo amplamente

utilizada na produção de bioplásticos, mais especificamente na fabricação de embalagens e utensílios descartáveis, como copos, tigelas, garrafas, talheres e canudos (ELSAWY et al., 2017; LI Y et al., 2021). Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo constituído exclusivamente por unidades de D-glicose, composto por duas estruturas principais: amilose e amilopectina. A amilose possui cadeia linear formada por ligações α -1,4-glicosídicas, enquanto a amilopectina, possui ramificações em suas cadeias com ligações α -1-6-glicosídicas a cada 24-30 resíduos, conforme ilustrado na figura 1. (HUBBE et al., 2020).

Essa macromolécula está organizada estruturalmente em grânulos, com regiões semicristalinas resultantes do empacotamento ordenado das ramificações da amilopectina, intercaladas por regiões amorfas. Essa arquitetura hierárquica impacta diretamente a sua reatividade química, a capacidade de intumescimento e o comportamento térmico. Durante o processamento térmico, na presença de água e de plastificantes, como o glicerol, ocorre a gelatinização e desestruturação dos grânulos de amido, permitindo a formação de redes poliméricas contínuas, característica fundamental para a produção de amido termoplástico e hidrogéis estruturados (YAN et al., 2024; ZHIGUANG et al., 2025).

A elevada densidade de grupos hidroxila na estrutura do amido favorece tanto reações de reticulação química quanto interações intermoleculares, permitindo sua modificação estrutural por meio de agentes como ácido cítrico, anidridos ou outros reticulantes. Essas modificações são amplamente exploradas para melhorar a estabilidade dimensional, a resistência mecânica e a cinética de absorção de água, propriedades cruciais para aplicações nas áreas agrícolas e de biomateriais (ZHIGUANG et al., 2025; APRIYANTO, COMPART, FETTKE, 2022)

Figura 1- Estrutura molecular da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: Adaptado de Moreira (2019).

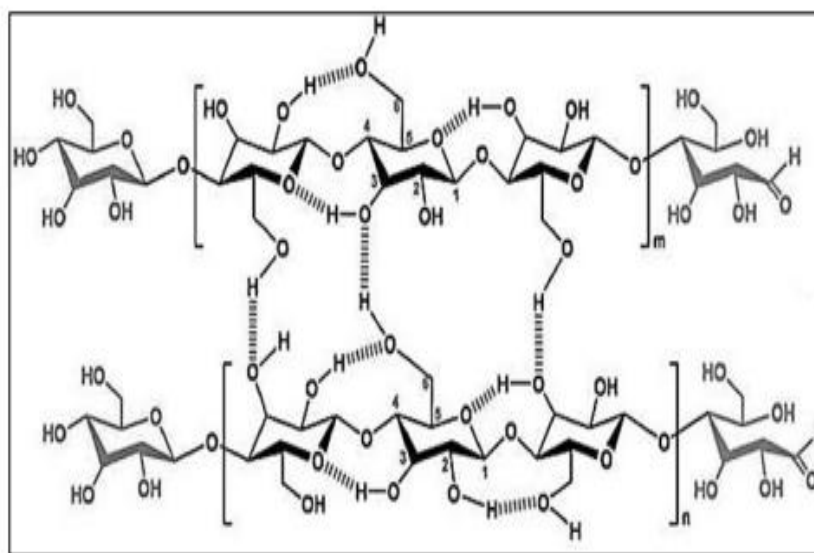
1.2.2 Celulose e carboximetilcelulose

Diferente do amido, que atua como polímero de reserva energética, a celulose desempenha função essencialmente estrutural, constituindo o principal componente da parede celular de plantas, algas, bactérias e alguns invertebrados (PADZIL et al., 2015). Estruturalmente, trata-se de um homopolissacarídeo linear composto por unidades de β -D-glicose unidas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas, conforme ilustrado na Figura 2. Sua unidade estrutural repetitiva é a celobiose, formada por dois monômeros de glicose, característica que confere à macromolécula elevada rigidez, resistência mecânica e alto grau de cristalinidade.

A estrutura da celulose é organizada em regiões cristalinas altamente ordenadas intercaladas por domínios amorfos. O grau de cristalinidade varia conforme a origem da biomassa e os tratamentos físico-químicos empregados, influenciando diretamente propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica,

reatividade química e suscetibilidade à degradação. Além disso, a extensa rede de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares estabelecida entre os grupos hidroxila adjacentes promove elevada coesão estrutural, resultando em baixa solubilidade em água e alta resistência mecânica (PADZIL et al., 2015; SALLEH et al., 2019).

Figura 2- Estrutura molecular da celulose.



Fonte: adaptado de Trache et al. (2017).

A celulose pode apresentar diferentes formas cristalinas (celulose I, II, III e IV), sendo a celulose I a forma nativa predominante em plantas. A conversão entre essas estruturas altera significativamente propriedades como acessibilidade química, reatividade superficial e comportamento mecânico. Em função dessas características, a celulose é amplamente empregada como matriz ou agente de reforço em materiais compósitos, representando uma alternativa renovável e biodegradável aos polímeros derivados do petróleo. Sua elevada resistência mecânica, baixa densidade, transparência e biocompatibilidade ampliam seu potencial de aplicação em diferentes setores industriais, incluindo embalagens, biomateriais e materiais poliméricos sustentáveis (ACHARYA; HU; ABIDI, 2021; TANPICHAI et al., 2022).

Entre os principais derivados da celulose destaca-se a carboximetilcelulose (CMC), um polímero aniônico obtido pela substituição parcial dos grupos hidroxila da cadeia celulósica por grupos carboximetil ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), mantendo a estrutura básica formada por unidades de anidroglicose ligadas por ligações β-(1→4)-glicosídicas (RAHMAN et al., 2021). Essa modificação química aumenta

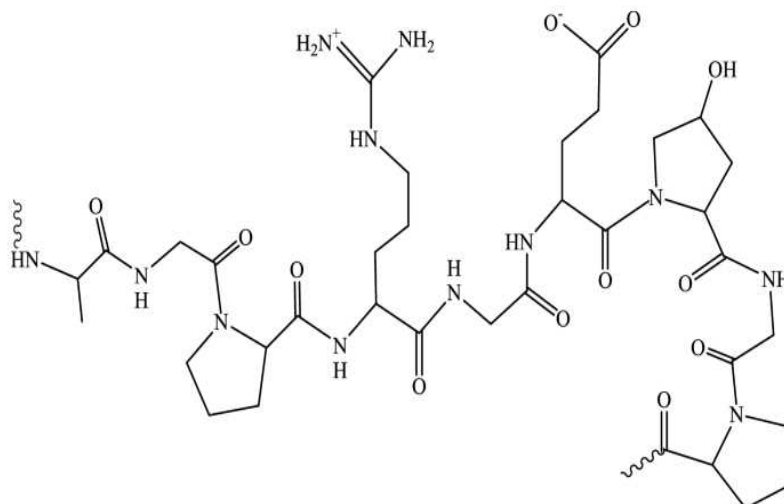
significativamente sua hidrofilicidade e capacidade de interação com a água, tornando a CMC um material semicristalino, geralmente comercializado na forma de pó branco fibroso ou granular, com massa molar variando de milhares a milhões de Daltons (ZHANG et al., 2022).

Devido à presença dos grupos carboximetil, a CMC dispersa-se facilmente em água, formando soluções viscosas ou géis, característica que favorece sua utilização como agente espessante, estabilizante, formador de filmes e modificador reológico nas indústrias alimentícia e farmacêutica (PARK et al., 2019; ZHANG et al., 2022). Além disso, apresenta baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo e boas propriedades mecânicas, atributos que ampliam sua aplicação em áreas como biomateriais, engenharia de tecidos, indústria têxtil, cosmética e desenvolvimento de materiais poliméricos (NASIBI et al., 2020; RAHMAN et al., 2021; ZHANG et al., 2022).

1.2.3 Gelatina

A gelatina é um biopolímero obtido da hidrólise parcial do colágeno extraído de tecidos conjuntivos de animais, como peles, ossos e cartilagens de suína, bovina, avícola e piscícola. Composta por cadeias polipeptídicas de alta massa molar, sua estrutura molecular é formada por uma sequência de aminoácidos unidos ligações peptídicas. Essa macromolécula destaca-se por sua excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada capacidade para modificações estruturais, o que a torna amplamente utilizada em aplicações industriais, farmacêuticas e biomédicas. Entre seus principais usos destacam-se a encapsulação de fármacos, o desenvolvimento de hidrogéis e a formulação de membranas para cobertura de feridas (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006; XING et al., 2014). A estrutura química de gelatina esta apresentada na figura 3.

Figura 3- A estrutura química da gelatina.



Fonte: Das et al., 2023.

A gelatina apresenta características singulares, como boa solubilidade em água, propriedades elásticas e transição térmica reversível entre os estados solução e gel (sol-gel). Entretanto, sua estabilidade estrutural é reduzida em ambientes úmidos e sob temperaturas superiores a 30-35 °C, o que facilita sua degradação. Para superar essas limitações, a reticulação química tem sido empregada para aumentar resistência mecânica à estabilidade térmica e o tempo de degradação do material (DAS et al., 2017; RIGUETO et al., 2021).

1.3 ADITIVOS FUNCIONAIS EMPREGADOS NA FORMULAÇÃO DOS HIDROGÉIS

Além dos polímeros que constituem a matriz dos hidrogéis, diferentes aditivos funcionais podem ser incorporados à formulação com o objetivo de modificar propriedades estruturais, mecânicas e funcionais do material. Esses componentes desempenham funções específicas, como promover a reticulação entre as cadeias poliméricas, aumentar a flexibilidade da matriz, reforçar sua estrutura e conferir maior estabilidade ao sistema, influenciando diretamente o desempenho do hidrogel.

Entre os principais aditivos empregados destaca-se o ácido cítrico, um ácido orgânico tricarboxílico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) amplamente utilizado nas indústrias alimentícia,

farmacêutica e de materiais. Devido à presença de três grupos carboxila e um grupo hidroxila em sua estrutura molecular, o ácido cítrico é capaz de reagir com grupos hidroxila presentes em polissacarídeos, promovendo reações de esterificação e formando ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Esse processo aumenta a estabilidade estrutural da matriz, reduz sua solubilidade em meio aquoso e melhora propriedades mecânicas, sendo amplamente empregado na produção de hidrogéis, filmes, compósitos e outros materiais biodegradáveis (SCCOL et al., 2006; OLSSON et al., 2013; AZEREDO et al., 2016; DAS et al., 2019; KAUR; SRIDHAR, 2023).

O glicerol, conhecido quimicamente como propano-1,2,3-triol ($C_3H_8O_3$), é um álcool poli-hídrico constituído por três grupos hidroxila em sua estrutura molecular, característica que lhe confere elevada hidrofilicidade e capacidade de formar ligações de hidrogênio. Industrialmente, é obtido principalmente como subproduto da produção de biodiesel por meio da transesterificação de óleos vegetais. Em materiais poliméricos, o glicerol é amplamente empregado como plastificante, reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias dos polímeros e aumentando sua mobilidade molecular, flexibilidade e processabilidade. Além disso, sua elevada miscibilidade com a água e compatibilidade com diferentes matrizes poliméricas favorecem sua utilização na produção de hidrogéis e outros materiais biodegradáveis (CIRIMINNA; PAGLIARO, 2016; LUO et al., 2016; MOTA et al., 2017; REN et al., 2018; KHOLIF, 2019; PITT; DOMINGOS; BARROS, 2019).

Os taninos correspondem a macromoléculas polifenólicas de origem vegetal encontradas em diferentes partes das plantas, como cascas, folhas, sementes, frutos e raízes. São classificados em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis apresentam como núcleo estrutural uma molécula de glicose esterificada com moléculas de ácido gálico ou ácido elágico, enquanto os taninos condensados, também conhecidos como proantocianidinas, são constituídos por oligômeros ou polímeros formados por unidades repetitivas de flavan-3-ol, como catequina e epicatequina, ligadas predominantemente por ligações carbono-carbono entre o carbono C4 de uma unidade flavânica e os carbonos C8 ou C6 da unidade adjacente. A elevada quantidade de grupos hidroxila fenólicos presentes em sua estrutura favorece interações intermoleculares, tornando esses compostos amplamente empregados nas indústrias do couro, alimentícia, farmacêutica, cosmética e química, além de despertarem crescente interesse para aplicações em materiais poliméricos (PIZZI, 2008; KEMPPAINEN et al., 2014;

HAFSHEJANI et al., 2016; PENTES, 2016; FACCHI et al., 2017; CAI et al., 2017; OGAWA; YAZAKI, 2017; CARRIERI et al., 2016; OGAWA et al., 2018; OGAWA; YAZAKI, 2018; MADRUGA; MATT, 2021).

O grafite é uma das formas alotrópicas cristalinas mais estáveis do carbono, caracterizada por uma estrutura lamelar constituída por camadas de átomos de carbono organizados em anéis hexagonais. Em cada camada, os átomos encontram-se unidos por ligações covalentes do tipo σ , enquanto as camadas são mantidas por forças de Van der Waals associadas aos elétrons π deslocalizados. Essa organização confere elevada estabilidade química e térmica, além de elevada condutividade elétrica e térmica, tornando o grafite um importante material de reforço em compósitos poliméricos (REZANEJADE et al., 2008; AGHAMOHAMADI et al., 2020; VERMA et al., 2020; YOU et al., 2023).

A casca de aveia constitui um resíduo lignocelulósico gerado durante o processamento industrial dos grãos, representando aproximadamente 20% da massa da aveia processada. Sua composição é formada principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, conferindo elevada resistência mecânica e estabilidade térmica. Além de representar uma alternativa sustentável para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, sua incorporação em matrizes poliméricas pode atuar como reforço estrutural, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas e para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de menor custo e maior valor agregado (TANG; ALAVI, 2012; SHIRAI et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2017).

1.4 CULTIVO DE *AZOSPIRILLUM BRASILENSE* EM MEIO DE CULTURA MCA-4

As bactérias promotoras de crescimento vegetal (BPCV) constituem um grupo de microrganismos capazes de estabelecer interações benéficas com as plantas, contribuindo para o desenvolvimento vegetal por diferentes mecanismos, incluindo a produção de fitormônios, solubilização de nutrientes, fixação biológica de nitrogênio e indução de respostas relacionadas à tolerância a estresses ambientais (OLIVEIRA et al., 2014)..

Entre as BPCV, destaca-se a espécie *Azospirillum brasilense*, uma bactéria diazotrófica associada principalmente a gramíneas de interesse agrícola. Esse microrganismo apresenta a capacidade de fixar nitrogênio atmosférico e produzir compostos biologicamente ativos, como auxinas e outros reguladores de

crescimento vegetal, que podem estimular o desenvolvimento radicular e favorecer a absorção de água e nutrientes pelas plantas. Devido ao seu potencial biotecnológico, *A. brasilense* é amplamente estudado e utilizado em sistemas agrícolas sustentáveis (OLIVEIRA et al., 2014)..

Para o cultivo de *A. brasilense*, são empregados meios de cultura específicos, como o meio MCA-4, desenvolvido para fornecer condições adequadas ao crescimento bacteriano e à produção de metabólitos de interesse biológico. Esses meios apresentam fontes de carbono, nitrogênio, sais minerais e outros nutrientes necessários ao metabolismo microbiano, possibilitando a obtenção de compostos extracelulares produzidos durante o crescimento bacteriano.

Embora a utilização direta de microrganismos vivos em matrizes poliméricas seja uma estratégia estudada para sistemas de inoculação, neste trabalho o hidrogel foi formulado com a incorporação do meio de cultura MCA-4 após o cultivo de *A. brasilense*, contendo os metabólitos produzidos pelo microrganismo, e não células bacterianas viáveis. Dessa forma, a aplicação desses compostos busca associar as propriedades de retenção de água do hidrogel biodegradável ao potencial bioativo dos metabólitos microbianos, contribuindo para o desenvolvimento de materiais multifuncionais aplicados ao crescimento vegetal.

1.5 PROCESSO DE EXTRUSÃO

O processo de extrusão é um processo contínuo e amplamente empregado no processamento de materiais poliméricos, caracterizado pela combinação simultânea das etapas de transporte, mistura, plastificação e conformação do material sob condições controladas de temperatura, pressão e cisalhamento. Trata-se de uma tecnologia versátil com elevada eficiência energética e potencial de escalonamento industrial. Além disso, a extrusão é frequentemente apontada como alternativa sustentável, uma vez que possibilita o processamento de uma ampla variedade de materiais, com baixa ou nenhuma utilização de solventes (SOUSA, 2012).

Como exemplo, em uma extrusora monorroscas, representada esquematicamente na Figura 8, o material é introduzido e transportado ao longo meio um tambor cilíndrico aquecido por meio rotacional de uma rosca helicoidal, sendo posteriormente forçado através de uma matriz de conformação. Durante este

processamento, o material passa por três regiões funcionais do equipamento: alimentação, compressão e dosagem. Ao longo desse trajeto, a combinação entre o aquecimento e a energia mecânica gerada pelo cisalhamento, promove a fusão, a homogeneização e as modificações estruturais. Na etapa final, a matriz de conformação é responsável por conferir a geometria desejada ao material extrudado, possibilitando a obtenção de diferentes produtos, como perfis contínuos, grânulos ou filmes, dependendo da configuração adotada para o processo. (SOUSA, 2012).

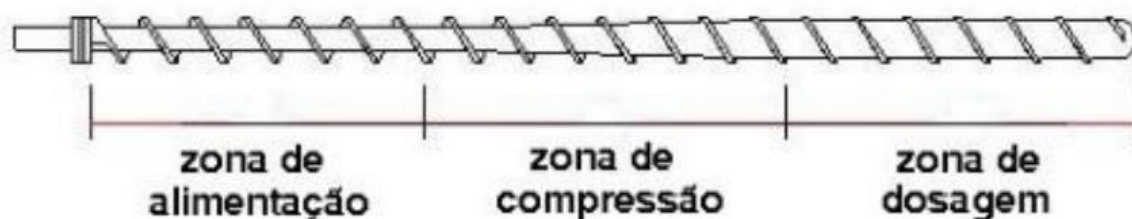
Figura 4- Representação esquemática de uma extrusora monorrosca.



Fonte: Callister, Rethwisch, 2012.

A rosca desempenha um papel fundamental no controle do processo de extrusão, sendo comumente dividida em três regiões funcionais, conforme ilustrado na Figura 9: zona de alimentação, zona de compressão e zona de dosagem. Na zona de alimentação, o material sólido é introduzido no equipamento e transportado ao longo do cilindro, iniciando seu aquecimento. Na zona de compressão, ocorre a redução gradual da profundidade do canal da rosca, resultando no aumento da pressão interna, na remoção de ar e na intensificação da transferência de calor e da ação de cisalhamento. Por fim na zona de dosagem, o material fundido é homogeneizado e estabilizado sob condições controladas de temperatura e pressão antes de sua passagem pela matriz de conformação. (SOUZ, 2012).

Figura 5- Esquema de uma rosca com três zonas.



Fonte: Roda, 2015.

Quando associada à ocorrência simultânea de reações químicas induzidas por temperatura e cisalhamento, a técnica passa a ser denominada extrusão reativa. Nessa abordagem, além da plastificação, mistura e conformação, ocorrem modificações químicas no material processado, como reações de esterificação, reticulação ou enxertia, permitindo a obtenção de materiais modificados e funcionalizados em uma única etapa de processamento. A extrusão reativa apresenta vantagens significativas, em relação aos processos convencionais, destacando-se redução do tempo de reação, a diminuição ou redução do uso de solventes e a integração das etapas de síntese e conformação do material (SOUSA, 2012).

Marim et al., (2022) empregaram a extrusão reativa como rota ambientalmente favorável para a síntese de hidrogéis biodegradáveis à base de amido de mandioca, utilizando ácido cítrico e ácido tartárico como agentes orgânicos de reticulação em diferentes concentrações. O processo promoveu simultaneamente a modificação química e a conformação reticulada do material, resultando em hidrogéis com diferentes graus de substituição. A formação da rede polimérica foi confirmada por análises espectroscópicas, que evidenciaram a presença de ligações éster. Além disso, o processo reduziu a cristalinidade em relação ao amido nativo e a com perda da morfologia granular original. Essas alterações estruturais refletiram em um aumento significativo da capacidade de retenção de água, especialmente nas formulações com maiores concentrações dos agentes reticulação.

Em trabalho posterior, Marim et al., (2023) desenvolveram hidrogéis biopoliméricos com potencial aplicação na agricultura, empregando a extrusão reativa como principal rota de síntese. O estudo utilizou amido, celulose e gelatina como matrizes poliméricas, visando à obtenção de materiais capazes de aumentar capacidade de retenção de água no solo. Os resultados indicaram que os hidrogéis obtidos por essa abordagem apresentaram elevado potencial para aplicações agrícolas, especialmente no aumento da retenção de água e na veiculação controladas de insumos no solo. Além disso, a rota de processamento adotada destacou-se pelas suas vantagens ambientais e operacionais, como baixa toxicidade, reduzida geração de efluentes e viabilidade para produção em larga escala.

De modo geral, os estudos apresentados evidenciaram que a extrusão reativa desempenha papel fundamental no desenvolvimento de hidrogéis

biodegradáveis, constituindo uma estratégia tecnológica eficiente, sustentável e versátil. A capacidade dessa técnica de integrar, em uma única etapa, a modificação química e o processamento do material tem sido determinante para a obtenção de hidrogéis com propriedades funcionais aprimoradas reforçando sua relevância científica e tecnológica para o desenvolvimento de materiais destinados a aplicações de hidrogéis agrícolas e ambientais.

1.6 HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO AGRÍCOLA

Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais reticuladas capazes de absorver e reter elevadas quantidades de água ou soluções aquosas sem comprometer sua integridade estrutural. Essa propriedade está relacionada à presença de grupos funcionais hidrofílicos, como hidroxilas (—OH), carboxilas (—COOH) e aminas (—NH_2), distribuídos ao longo da cadeia polimérica, os quais promovem intensas interações com as moléculas de água. O processo de intumescimento resulta da difusão do líquido para o interior dos interstícios da rede polimérica, sendo influenciado pela natureza do polímero, grau de reticulação, porosidade da estrutura e as condições do meio incluindo, pH, força iônica e temperatura (KAUER et al., 2023; KISHIMA et al., 2025).

Em função dessas características, os hidrogéis apresentam ampla versatilidade tecnológica, encontrando aplicações biomédica, industrial e ambiental. No setor agrícola, esses materiais desempenham papel estratégico como condicionadores de solo, agentes de revestimento de sementes e sistemas para liberação controlada de nutrientes e fertilizantes (KAUR et al., 2023).

No solo, os hidrogéis atuam como reservatórios temporários de água, contribuindo para redução das perdas hídricas por drenagem e evaporação. À medida que o teor de umidade da rizosfera diminui, a água armazenada na matriz polimérica é gradualmente disponibilizada às plantas por gradiente de potencial hídrico aumentando eficiência no uso da água e mitigando os efeitos do estresse hídrico. Além disso, a expansão volumétrica dos grânulos hidratados pode modificar propriedades físicas do solo, como porosidade e estrutura, favorecendo a aeração e o desenvolvimento radicular. A presença da rede polimérica também pode reduzir a lixiviação de nutrientes, promovendo sua liberação mais controlada ao longo do tempo (JON et al., 2025; GUO et al., 2022).

Diversos estudos experimentais corroboram os efeitos benéficos da aplicação de hidrogéis sobre as propriedades hídricas do solo. Montesano et al (2015) demonstraram que a incorporação de 0,5% (p/p) de um hidrogel à base de celulose duplicou o teor de umidade de solos arenosos, enquanto concentrações de 2% elevaram significativamente a retenção hídrica. De modo complementar, Demitri et al (2013) desenvolveram hidrogéis à base de carboximetilcelulose (CMC) e hidroxietilcelulose sódica (Na/HEC), reticulados com carbodiimida solúvel em água, a liberação gradual de água, os quais apresentaram potencial para nutrientes diretamente na região radicular das plantas.

Resultados semelhantes também foram reportados para hidrogéis comerciais à base de acrilato e acrilamida, como Agrosorb e Raindrop que promovem o aumento da retenção hídrica do solo e o prolongamento dos intervalos de irrigação. Entretanto, muitos desses materiais são derivados de polímeros sintéticos reticulados, podendo apresentar limitações relacionadas à sua persistência no ambiente, ao potencial de contaminação ambiental e à redução eficiência de absorção após ciclos repetidos de hidratação e secagem (HÜTTERMANN, ZOMMORODI, REISE 1999; SABIR et., 2011; KHODADADI, 2017; GARDUQUE et al., 2020; KAUR et al., 2023).

Atualmente, a diversidade de hidrogéis disponíveis comercialmente e com capacidade comprovada de absorção e retenção de água para aplicação agrícola ainda é limitada. Entre os materiais existentes, destaca-se o hidrogel PUSA, desenvolvido pelo Instituto Indiano de Pesquisa Agrícola, composto por um polímero superabsorvente semissintético e reticulado, obtido a partir de celulose enxertada com poliacrilato aniônico. Esse material apresenta elevada capacidade de absorção de água mesmo sob temperaturas relativamente elevadas (40–50 °C), o que o torna particularmente adequado para utilização em regiões áridas e semiáridas. Além disso requer baixas taxas de aplicação, não provoca alterações significativas no pH do solo e apresenta concentrações insignificantes de monômeros residuais em sua composição final, características que favorecem sua utilização em campo (KAUR et al., 2023).

Historicamente, um dos primeiros hidrogéis introduzidos no mercado agrícola foi o Krilium, aplicado ao solo em elevadas proporções. Entretanto, seu elevado custo na década de 1950, inviabilizou sua utilização em larga escala e

restringindo sua aplicação a culturas de maior valor agregado. Posteriormente outros condicionadores comerciais, como Stockosorb, Agrosorb e Raindrop, passaram a ser amplamente utilizados. Esses materiais são constituídos por polímeros reticulados à base de acrilamida e acrilato de sódio ou potássio, com diversos relatos na literatura de aumento na retenção hídrica do solo e melhoria na produtividade agrícola (KAUR et al., 2023).

Apesar dos avanços recentes na ciência dos polímeros, que possibilitaram aprimoramento do design estrutural e das rotas de síntese de hidrogéis, sua ampla comercialização ainda enfrenta desafios relacionados aos custos de produção, à durabilidade e aos potenciais impactos ambientais. Polímeros amplamente utilizados, como o poliacrilato de sódio, podem apresentar limitações agrônômicas e ambientais, uma vez que os íons Na^+ pode contribuir aumento da salinidade do solo, enquanto a degradação desses materiais pode resultar na liberação compostos residuais, como acrilamida e ácido acrílico para o ambiente. Sob condições de seca prolongada ou após ciclos repetidos de umedecimento e secagem, esses hidrogéis tendem a se aglomerar e formar ligações cruzadas irreversíveis, dificultando seu reitumescimento e comprometendo sua eficiência no desenvolvimento das plantas (KAUR et al., 2023).

Diante do exposto, torna-se evidente a necessidade de desenvolver hidrogéis produzidos por rotas de processamento ambientalmente sustentáveis, associados com menores custos de produção e desempenho agrônômico compatível com aplicações (KAUR et al., 2023).

REFERÊNCIAS

- ADJUIK T. A.; NOKES, S.E.; MONTROSS, M. D. Biodegradability of bio-based and synthetic hydrogels as sustainable soil amendments: A review. **Appl. Polym. Sci.** v.140, p.01-17, 2023.
- BAKO, P. I. Modification ofHydrophobic Polymer-Based Membranes with Gambir Tannin as aNatural Additive to Reduce Humic Acid in Water. **Journal of Chemical Natural Resources**, v.7, p.80-86, 2025.
- CAKMAK, O.K. Biodegradable Polymers—a Review on Properties, Processing, and Degradation Mechanism. **Circ.Econ.Sust.** v.4, p.339–362, 2024.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- D'AMATO, D. et al. Thinking green, circular or bio: Eliciting researchers' perspectives on a sustainable economy with Q method. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 460–476, 2019.
- D'AMATO, D. Sustainability Narratives as Transformative Solution Pathways: Zooming in on the Circular Economy. **Circular Economy and Sustainability**, v. 1, n. 1, p. 231–242, 2021.
- D'AMATO, D.; KORHONEN, J. Integrating the green economy, circular economy and bioeconomy in a strategic sustainability framework. **Ecological Economics**, v. 188, p. 1-12, 2021.
- DEMITRI, C.; SCALERA, F.; MADAGHIELE, M.; SANNINO, A.; MAFFEZZOLI, A. Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture, **International Journal of Polymer Science**, v.6 p. 435-473, 2013.
- Devre, P. V.; GORE, H. A. Agro-Waste Valorization into Carbonaceous Eco-Hydrogel: A Circular Economy and Zero Waste Tactic for Doxorubicin Removal in Water/Wastewater .**Langmuir**, v. 40 , p.141–158, 2024.
- FRANCHETTI, S.; Martins, M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.
- FIRMANDA, A., FAHMA, F., SYAMSU, K. et al. Factors Influencing the Biodegradability of Agro-biopolymer Based Slow or Controlled Release Fertilizer. **J Polym Environ**,v. 31, p.1706–1724, 2023.
- GAN, S.; ZAKARIA, S.; CHIA, C. H.; CHEN, R. S.; ELLIS, A. V.; KACO, H.Highly porous regenerated cellulose hydrogel and aerogel prepared fromhydrothermal synthesized cellulose carbamate. **PLoS ONE**, v. 12, n. 3, p. 1–13,2017.
- GARCIA, V. A. S.; BORGES, J. G.; MACIEL, V. B. V.; MAZALLI, M. B.;GUIMARÃES, J. G. L.; VANIN, F. L.; CARVALHO, R. A. Gelatin/ starch orallydisintegrating films as a promising system for vitamin C delivery. **Food Hidrocolloids**, v.79, p. 127-135, 2018.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, V.; CASAS, J.; GOMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v.18, p.549-579, 2000.

GARDUQUE, R. G.; GOCOCO, B. J.; YU, C. A.; NALZARO, P. J. & TUMOLVA. T. Synthesis and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Hydroxypropyl Cellulose Hydrogel for Agricultural Water Storage and Controlled Nutrient Release. **Solid State Phenomena**, v.304, p.51–57, 2020.

GHERIBI, R.; TALEB, Y.; PERRIN, L.; SEGOVIA, C.; BROSSE, N.; DESOBRY, S. Development of Chitosan Green Composites Reinforced with Hemp Fibers: Study of Mechanical and Barrier Properties for Packaging Application. **Molecules**, v. 28, 4488, 2023.

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. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 209, Part A, p. 1169-1178, 2022.

HÜTTERMANN, A.; ZOMMORODI, M.; REISE, K.; Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of *Pinus halepensis* seedlings subjected to drought. **Soil and Tillage Research**, v. 50, Issues 3–4, p. 295-304, 1999.

KAUR, P.; AGRAWAL, R.; PFEFFER, F.M. Hydrogels in Agriculture: Perspectives and Challenges. **J Polym Environ** v.31 , p.3701–3718 2023.

KAUR, P.; KAUR, K.; BASHA, S. J.; KENNEDY, F. J. Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch — A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 212, p. 172-181, 2022.

KHODADADI D. Effect of superabsorbent polymer on salt and drought resistance of *Eucalyptus globulus*. **Appl Ecol Environ Res** v.15, p.1791–1802.

KISHIMA, J.O.F.; PAIVA, M.T.P.; CASSIANO, M.E.M.; ANDRELLO, A.C.; MALI, S. An Ecofriendly Approach to Obtain Biodegradable Hydrogels by Reactive Extrusion. **Biomass**, v. 5, p.81-101, 2025.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P. e BOHN A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOOPMANN, A.K.; SCHUSTER, C.; TORRES-RODRÍGUEZ, J.; KAIN, S.; PERTL-OBERMEYER, H.; PETUTSCHNIGG, A.; HÜSING, N. Tannin-Based Hybrid Materials and Their Applications: A Review. **Molecules**, v.21, 2020.

LIU, Lillian. Bioplastics in Food Packaging : Innovative Technologies for Biodegradable Packaging. **Environmental Protection**, p. 1-13, 2006.

LIU, H.; GAO, C.; WEI, C.; WANG, C.; YU, X.; WANG, G. Evaluating the timing of the start of the Anthropocene from Northeast China: applications of stratigraphic indicators. **Ecological Indicators**, v. 84, p. 738-747, 2018.

MARIM, B.M.; MANTOVAN, J.; GIL-GIRALDO, G.A.; PEREIRA, J.F.; SIMÕES, B.M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Reactive Extrusion-Assisted Process to Obtain Starch Hydrogels through Reaction with Organic Acids. **Polysaccharides** , v.3, p.792-803,2022.

MARIM, BEATRIZ M.; MANTOVAN, JANAINA; PEREIRA, JÉSSICA F.; Debiagi, Flávia; Mali, Suzana. Sustainable process based on reactive extrusion to modify cellulose from oat hull with sodium trimetaphosphate and tartaric acid. **POLYMER BULLETIN**, v. 81, p. 2345-2364, 2023.

MEGHA, M.; MURUGESAN, K.; THIRUMULLAIVOYAL G. N.; SHANMUGASELVAM, G.; PUGAZH S.; BALASUBRAMANIAN B. Biodegradable polymers – research and applications .**Physical Sciences Reviews** , v. 9, , 2023.

MONTESANO F. F.; ANGELO P.; PIETRO S.; SANNINO A.; SERIO F. Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Increases Water Retention Properties of Growing Media and Plant Growth. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**,v. 4,p. 451-458 ,2015.

MOREIRA, A. A. **Desenvolvimento e aplicação de materiais biodegradáveis na agricultura**. 2019. 167 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) -Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, da Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, 2019.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de linter: filmes de acetato de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.

MUKHOPADHYAY, P.; GUPTA, R. K. **Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

NASIBI, Shima et al. A review of Polyvinyl alcohol / Carboxy methyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. **Journal of Composites and Compounds**, v. 2, n. 3, p. 68–75, 2020.

OLIVEIRA, A. L. M.; SANTOS, O. J. A. P.; MARCELINO, P. R. F.; MILANI, K. M. L.; ZULUAGA, M. Y. A.; ZUCARELI, C.; GONÇALVES, L. S. Maize inoculation with *Azospirillum brasilense* Ab-V5 cells enriched with exopolysaccharides and polyhydroxybutyrate results in high productivity under Low N fertilizer input. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1–18, 2017.

OLIVEIRA, A. L. M.; SANTOS, O. J. A. P.; MARCELINO, P. R. F.; MILANI, K. M. L.; ZULUAGA, M. Y. A.; ZUCARELI, C.; GONÇALVES, L. S. Maize inoculation with *Azospirillum brasilense* Ab-V5 cells enriched with exopolysaccharides and polyhydroxybutyrate results in high productivity under Low N fertilizer input. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1–18, 2017.

OLIVEIRA, L.M.A; SANTOS, J.A.P.O; MILANI, M. L. K; ZULUGA, Y.A.M; FERREIRA, C. D; Biodiversity of soil bacteria and its applications for a sustainable agriculture. **BBR - BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY REPORTS** Jan./jul., v.3, n.1, p. 56-77, 2014.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, K. R.; FERREIRA, D.C.; MILANI, K. M. L.; SANTOS, O. J. A. P.; BARBOSA, M.S.; ZULUAGA, M. Y. A. Aplicações da biodiversidade bacteriana do solo para a sustentabilidade da agricultura, **BBR - BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY REPORTS**, v.3, n.1, p. 56-77, Jan./jul., 2014. Disponível em: DOI 10.5433/2316-5200.2014v3n1p56. Acessado em 01 de maio de 2020.

PARK, Chang Geun et al. Facile one-pot polymerization of a fully conjugated donor-acceptor block copolymer and its application in efficient single component polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 37, p. 21280–21289, 2019.

PATTANAAIK, S.K.; WANGCHU L.; SINGH B.; HAZARIKa, B.N.; SINGH. Effect of hydrogel on water and nutrient management of Citrus reticulata. **Res Crop**, v. 16, p.98–103, 2015.

RAHMAN, Md Saifur et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose. **Polymers**, v. 13, n. 8, 2021.

SABIR, N.; SUMITHA, R.; SINGH, B.; HASAN, M.; ANUPAMA, C. P.; DEKA, S.; TANWAR, R. K.; BAMBAWALE, O. M. Superabsorbent hydrogels for efficient biocontrol of root knot nematodes for healthy tomato nursery. **Current Science**, v.100(5), p. 635–637, 2011.

SALIHU, R.; ABD RAZAK, S. I.; AHMAD ZAWAWI, N.; RAFIQ ABDUL KADIR, M.; IZZAH ISMAIL, N.; JUSOH, N.; HASRAF MAT NAYAN, N. Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. **European Polymer Journal**, v.146, p.110271, 2021.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.

SHERWOOD, J. The significance of biomass in a circular economy. **Bioresource Technology**, V.300, 2020.

SIMÕES, B. M.; CAGNIN, C.; YAMASHITA, F.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S. DE OLIVEIRA, S. M.; EIRAS GROSSMANN, M. V. Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT**, 108950, 2019.

SINGH, R.; GAUTAM, S.; SHARMA, B.; JAIN, P.; CHAUHAN, D.K., Biopolymers and their classifications. **Elsevier**, v.2, p.21-44, 2021.

SOUSA, C. O. M. **A Política Nacional dos Resíduos Sólidos: avanços e desafios**. 2012. Monografia (Pós Graduação Lato Sensu) – Faculdade de Direito da Fundação Armando Álvares Penteado, São Paulo. 2012.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012.

SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; SUMI, L. M.; BATISTA, L. A. R. Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. Embrapa Pecuária Sudeste, Boletim de Pesquisa 4. n. 4, 21 p., 1999.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I.; MARIN-MORALES, M. A. Study of the influence from organoclays on the biodegradation process of PLA. **Polímeros**. v.24, n. 1, p. 110-116, 2014.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10, n.1, p. 24-30, 2000.

TAO, X.; NONAKA, H. Wet extrusion molding of wood powder with hydroxypropylmethyl cellulose and with citric acid as a crosslinking agent. **BioResources**, v. 16, p. 2314–2325, 2021.

VEDOVELLO, P.; PAIVA, R.S.; BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C.; PUTTI, F.F. The Effect of the Conformation Process on the Physicochemical Properties of Carboxymethylcellulose–Starch Hydrogels. **Gels**, v.11, p.183-202, 2025.

WOMACK, N.C.; PICCOLI, I.; CAMAROTTO, C. A.; SQUARTINI, G.; GUERRINI, S.; GROSS, M.; MAGGINI, M.L.; CABRERA, M. ,F. Hydrogel application for improving soil pore network in agroecosystems. Preliminary results on three different soils. **CATENA**, V. 208, 2022.

Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K. H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinaudo, M.; Schué, F.

Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. V.5, 2018.

XING, Qi et al. Increasing mechanical strength of gelatin hydrogels by divalent metal ion removal. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1-10, 2014.

ZANELA, J.; REIS, M. O.; DIAS, A. P.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli(vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 25, n. 3, p. 326–329, 2015.

ZANELA, J.; SHIRAI, M. A.; REIS, M. O.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Mixture design to develop biodegradable sheets with high levels of starch and polyvinyl alcohol. **Starch – Stärke**. v. 67, n. 11-12, p. 1011–1019, 2015.

ZHANG, WEIWEI; ZHANG, XIANKUN; LEI, FUHOU; JIANG, JIANXIN. Co-production bioethanol and xylooligosaccharides from sugarcane bagasse via autohydrolysis pretreatment. **Renewable Energy**, v. 162, p. 2297-2305, 2020.

ZHANG, Wenliang et al. Synthesis and Applications of Carboxymethyl Cellulose Hydrogels. **Gels**, v. 8, n. 9, 2022.

ZHONG, Yajie et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**. v. 3, p. 27-35, 2020

ZHONG, Yajie et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**. v. 3, p. 27-35, 2020

ZHUANG, Xuliang et al. Bioactive molecules in soil ecosystems: Masters of the underground. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 5, p. 8841–8868, 2013

CAPÍTULO 2- Innovative Eco-Friendly Hydrogels: A New Approach to Enhance Soil Water Retention and Plant Growth.

Nilton Sergio Hernandez Filho¹, Beatriz Marjorie Marim¹, Leticia Fernandes Gonçalves¹, Natalia de Camargo Lima Beluci¹, Fabíola Azanha de Carvalho², Suzana Mali¹, André Luiz Martinez Oliveira¹.

Hydrogels were designed to reversibly absorb and release substantial amounts of water, acting as potential carriers for nutrients and beneficial microorganisms to promote sustainability and improved plant growth. This study reports the synthesis and characterization of biodegradable superabsorbent hydrogels composed of starch, cellulose, oat hulls, graphite, and tannin. The materials were characterized by porosity assessment, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), swelling behavior, and water adsorption capacity. Among the evaluated formulations, H4 exhibited a balanced performance, combining high swelling capacity (228.8% after 24 hours of immersion in water) with low solubility, indicating improved structural integrity. Furthermore, H4 showed effective performance in promoting plant development under the evaluated irrigation condition, achieving an average plant height comparable to the best-performing formulation and significantly higher than the control sample (0.91 cm). Its reinforced polymeric network contributed to efficient water retention and availability, highlighting its potential for agricultural applications. Remarkably, the reactive extrusion process employed for its production is continuous, generates minimal effluents, and is readily scalable for large-scale production.

Keywords: Sustainable Agriculture, Soil Moisture, Natural fiber, Graphite, Soil hydration, agricultural hydrogels

1.INTRODUCTION

Climate change projections, driven by anthropogenic environmental alterations, suggest an increase in the frequency of extreme climatic events, greater variability in precipitation patterns, and a rise in global average temperatures over this century [1, 2]. Such changes are expected to intensify drought occurrences across various global regions, including Brazil [3, 4], already led to unexpected rises in tree

mortality in ecosystems previously deemed resilient [5–7]

Drought significantly affects plant ecophysiology and soil microbial community compositions, consequently impacting overall ecosystem functionality. Water scarcity impairs several plant metabolic processes, leading to alterations in their morphological, physiological, biochemical, and molecular attributes. These changes adversely affect their photosynthetic capabilities and ultimately their growth [8]. Besides impacting plant life, drought also modifies the physicochemical properties of the soil and alters carbon transfer from plants to soil. These modifications disrupt the composition and function of microbial communities and their biogeochemical cycles. Moreover, extreme drought conditions negatively affect agricultural activities, escalating the risk of food insecurity [9, 10].

Innovative solutions that convert agro-industrial waste into bio-inputs not only add value to agricultural production but have also potential to replace, at least partially, the synthetic agrochemicals, while conserving genetic resources and ecosystem services [10]. Employing natural polymers to create functional biodegradable materials align with circular economy principles. Among these materials, hydrogels stand out. These three-dimensional networks formed from cross-linked hydrophilic polymers [11, 12] can absorb and retain significant amounts of water without disintegrating, allowing for the gradual release of water during dry periods and thus maintaining soil moisture [13–20]. Moreover, hydrogels designed to interact productively with soil microbiota can significantly enhance plant resilience under adverse conditions. For instance, studies such as that by Mathes et al. (2020) [21] have shown that hydrogels made from mannose nanofibrils can be engineered to bolster rhizobacterial community resilience, crucial for plant nutrition and ecosystem stability. This capacity to modulate microbial interactions underscores the potential of hydrogels as multifunctional bio-inputs for sustainable agriculture.

Industrially, hydrogels can be produced from synthetic polymers, such as acrylic acid, and their sodium or potassium salts (acrylates). However, these synthetic materials can accumulate solid residues, and their degradation products are considered hazardous to the environment. Hydrogels developed from biopolymers, such as starch, cellulose, and gelatin, have shown promising results for different applications due to their low cost, environmental safety, complete biodegradability, and absence of toxicity, in addition to excellent hydrophilic properties and the ability to release water and nutrients in a controlled manner [10, 14, 15, 22].

This study aimed to develop and analyze biodegradable hydrogels for agricultural applications. They were produced from a blend of biopolymers (starch, cellulose, gelatin, and carboxymethyl cellulose), oat husks, graphite, tannin, and glycerol as a plasticizer. The production process involved a single-step reactive extrusion, using citric acid as the crosslinking agent and the hydrogels were subsequently loaded with metabolites from the plant growth- promoting bacterium *Azospirillum brasilense*.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 MATERIALS

The hydrogel formulations were developed using the following materials: corn starch, (Apti Alimentos Ltda Santa Catarina, Brazil); cellulose extracted from oat hulls (SL Cereais e Alimentos Paraná, Brazil), according to the methodology described by Marim et al. (2020) [23]; prior to use, they were milled and sieved through a 40-mesh sieve ($\approx 425 \mu\text{m}$). Gelatin (Biotec São Paulo, Brazil), glycerol (Synth, São Paulo, Brazil), and citric acid (Synthlab, São Paulo, Brazil). Commercial tannin extract from *Acacia mearnsii*, (Tanac Rio Grande do Sul, Brazil), graphite (Vonder, São Paulo, Brazil) and carboxymethyl cellulose (Synth, São Paulo, Brazil), and bacterial metabolites active in promoting the plant growth. The bacterial strain *Azospirillum brasilense* Ab-V5 was kindly provided by the Diazotrophic and Plant Growth-Promoting Bacteria Culture Collection of Embrapa Soja (collections WFCC #1213, WDCM #1054).

To obtain the bacterial metabolites, *Azospirillum brasilense* strain Ab-V5 cells were initially grown in test tubes with a 15 mL volume containing 5 mL of DYGS liquid medium, following the methodology described by Marcelino et al. (2016) [24] to prepare the pre-inoculum. Subsequently, the cultivation was carried out in Erlenmeyer flasks with a 250 mL volume containing 50 mL of MCA-4 medium (patent pending, INPI protocol no. BR1020140171746, Brazil). The bacterial cultures were incubated in a rotary shaker at 180 rpm and maintained at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 72 hours and the MCA-4 supernatant enriched with *A. brasilense* Ab-V5 metabolites was added to the hydrogel formulations prior to extrusion processing.

2.2 HYDROGEL PRODUCTION

Four different hydrogel formulations were produced, as shown in Table 1. These formulation ratios were determined based on preliminary tests, selecting that exhibited good processability during extrusion and produced intact pellets. The quantities of gelatin, glycerol, citric acid, and MCA-4 were kept constant. The components of the formulations were manually mixed, and the resulting mixtures were

processed in a laboratory-scale single-screw extruder (model EL-25, BGM, São Paulo, Brazil) with a screw diameter of 25 mm and a length of 30 times the diameter, using a die with two 4 mm diameter holes. The barrel temperature profile was set to 90/110/110/110°C, from the feeding zone to the die zone, with a screw rotation speed of 35 rpm. The processed samples were dried in a circulating air oven at 60°C for 24 hours, pelletized, and characterized.

Table 1. Hydrogel formulations.

Components (g/100 g)	Formulations			
	H1	H2	H3	H4
Starch	50.0	44.0	45.0	44.0
Cellulose	10.0	-	5.0	-
Oat husk	-	-	5.0	5.0
Tannin	-	1.0	-	1.0
Graphite (G)	-	5.0	-	5.0
CMC - Carboxymethyl cellulose	-	10.0	5.0	5.0
Gelatin	10.0	10.0	10.0	10.0
Citric acid	5.0	5.0	5.0	5.0
Glycerol	15.0	15.0	15.0	15.0
MCA-4	10.0	10.0	10.0	10.0

2.3 CHARACTERIZATION

2.3.1 Swelling Degree

The swelling degree of the hydrogels was assessed using the tea-bag method (polyester with fine meshes - 7.0 x 9.0 cm), following the procedure described by Zhang, Feng, and Jin (2020) [25]. Approximately 3 g of each sample was placed into the tea bags and immersed in 100 mL of water at 25 °C. At predefined time intervals (0.5 h, 1 h, 24 h, 48 h, and 72 h), the tea bags containing the hydrogel pellets were removed from the water, then excess water was blotted with filter paper, and the bags were weighed. Each sample's swelling degree (%) was calculated relative to its initial dry weight. All measurements were performed in quintuplicate.

Conversely, hydrogels containing graphite, tannin, and oat husk (H2 and H4) exhibited reduced water absorption. These additives created a denser, more complex, and less soluble polymeric network, as graphite occupied hydrophilic active sites. While this denser structure limited immediate water availability and did not improve

early-stage plant growth, it strongly suggests enhanced durability. This makes H4 a potential candidate for long-term agricultural systems where slow degradation and structural integrity are prioritized over rapid water release. Melhorar esta oparte

This work validates reactive extrusion as a viable and efficient manufacturing method. The ability to produce these tailored biocomposites in a single-step, continuous, and low-effluent process is expressive for large-scale production. In summary, these hydrogels represent viable solutions for sustainable agriculture, demonstrating that they can be strategically formulated and processed to meet specific agricultural challenges.

2.3.2 Water Solubility

The solubility of the samples was assessed following the methodology described by Mantovan et al (2023) [26].

Initially, dried hydrogel samples were weighed (W_0) and immersed in distilled water. The samples were maintained under constant agitation (e.g., 100 rpm) at room temperature (25 ± 2 °C) for 24 h to ensure complete dissolution of the soluble fraction.

After this period, the remaining insoluble fraction was recovered by filtration and dried in an oven at 60 °C until constant weight (W_f). The solubility (%) was calculated based on the mass loss, determined by the difference between the initial dry weight and the final dried residue, according to Equation (1).

All analyses were performed in triplicate ($n = 3$), and the results were expressed as mean $\pm$ standard deviation.

Eq.1

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{W_0 - W_f}{W_0}$$

Where:

W_0 = initial dry weight of the sample

W_f = final dry weight of the insoluble residue

2.3.3 Microtomography and Porosity Analysis

The pore size of the hydrogel samples was evaluated using X-ray computed tomography (X-ray CT) with a SkyScan-Bruker system (model 1172 MCT, Kontich, Belgium). Prior to analysis, the samples were dried in a circulating air oven at 60 °C for

24 h to remove residual moisture and ensure structural stability during scanning. The dried samples were then cut into cylindrical specimens of appropriate size to fit the sample holder and mounted without further treatment. The scans were performed under standard operating conditions, with the voltage and current adjusted according to the sample density. The pore size distribution was determined by quantitative analysis of the X-ray CT data. All analyses were performed in triplicate.

2.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Analysis

The samples were dried, ground, and mixed with potassium bromide (KBr) at 1:1000. The resulting mixture was then compressed into tablets. Infrared spectra were recorded using a Shimadzu FT-IR-8300 spectrometer (Kyoto, Japan) over a 4000 to 500 cm^{-1} range, with a 4 cm^{-1} spectral resolution.

2.3.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

For the morphological analysis of the samples, was employed a scanning electron microscope (FEI Quanta 200 Oregon, USA). The samples were cryofractured in liquid nitrogen, dried in a desiccator with calcium chloride ($\approx 0\%$ RH), for 24 hours. Subsequently, they were mounted on bronze stubs and coated with a gold layer (40-50 nm) to enhance electrical conductivity. Images were captured at an accelerating voltage of 20 kV, allowing detailed visualization of the surface structure.

2.3.6 Water Adsorption Isotherms

Water adsorption isotherms were determined by drying 0.5 g samples in a desiccator containing anhydrous calcium chloride ($\approx 0\%$ relative humidity, RH) for 7 days. The dried samples were then equilibrated at 25 °C for 7 days in desiccators containing saturated salt solutions that provided specific water activities of 0.11, 0.33, 0.43, 0.60, 0.75, and 0.90. The salts used to control water activities (a_w) included lithium chloride (LiCl), magnesium chloride (MgCl_2), sodium bromide (NaBr), sodium chloride (NaCl), and barium chloride (BaCl_2). Equilibrium moisture content for each a_w condition was measured after drying the samples at 105 °C in a ventilated oven (035 Marconi MA, Piracicaba, Brazil). The GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer) model was utilized to fit the sorption isotherm data, and the monolayer moisture content (m_0) was calculated using the following equation 2:

$$M = \frac{m_0.Kaw}{(1-Kaw).(1-Kaw+C.Kaw)} \quad \text{Eq.2}$$

where M represents the equilibrium moisture content (g water / 100 g solids), a_w is the water activity, m_0 is the monolayer value (g water / 100 g solids), and C and K are constants derived from the GAB model [27].

2.3.7 X – Ray Diffraction (XDR)

XRD analysis was carried out in a Panalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (Netherlands) with copper $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) under operational conditions of 40 kV and 30 mA, with a with a ramp rate of $1^\circ/\text{min}$. The relative crystallinity index (CI) was calculated using the method described by Cheetham and Tao [28].

2.3.8 Effect of Hydrogel Application on Plant Growth

A study was conducted to investigate the effects of hydrogels H1 and H4, selected their high-water absorption capacity, on maize seedling growth under different water availability conditions. Pots containing 50 g of substrate, consisting of a 2:1 mixture of soil and sand, were used. The hydrogels underwent a 24-hour pre-hydration process until they were fully saturated and were subsequently incorporated into the substrate. In each pot, two seeds of the Pioneer 3310vyhr maize hybrid were planted in each pot. The pots were kept maintained in a growth chamber at 28°C under a controlled photoperiod (12 h of light/12 h darkness), with relative humidity maintained at approximately 60–70%. A control group containing only substrate and seeds, without the addition of hydrogel.

Two irrigation conditions were established during the experiment, corresponding to 70% and 40% of water replacement relative to field capacity. Irrigation management was conducted based on gravimetric monitoring to ensure precise control of substrate moisture throughout the experiment. Initially, all pots were brought to field capacity by gradual addition of distilled water until the substrate was completely moistened without excess drainage. The pots were then weighed, and this value was recorded as the initial mass (M_0), corresponding to field capacity conditions.

Subsequently, the pots were weighed daily to monitor water loss due to evaporation and plant uptake. For the 70% water replacement condition, irrigation was applied when the pots reached a mass loss corresponding to approximately 30% of the initially retained water relative to M_0 . For the 40% condition, irrigation was

applied after a water loss of approximately 60% relative to M_0 . In both cases, distilled water was added to restore the target moisture condition according to each treatment. The treatments were identified according to the hydrogel formulation and irrigation condition, where WH corresponds to the control treatment without hydrogel, H1 and H4 correspond to the respective hydrogel formulations, and the numbers 40 and 70 indicate the percentage of water replacement relative to field capacity during irrigation management. This procedure was applied consistently to all treatments, including the control group, ensuring comparability among samples. Gravimetric monitoring allowed for an indirect evaluation of substrate water retention dynamics and hydrogel's efficiency in maintaining water availability throughout the 15-day experimental period. Plant growth measurements were collected every three days [8].

3 Results and Discussions

3.1 Swelling Degree

Swelling capacity is an essential factor for effective application of hydrogels in agriculture. When submerged in water, all hydrogel granules remained structurally intact for more than 72 hours, demonstrating good structural stability (Figure 1).

Figure 1. Appearance of hydrogel pellets at 0 h and after 72 h of water immersion for formulations H1, H2, H3, and H4.

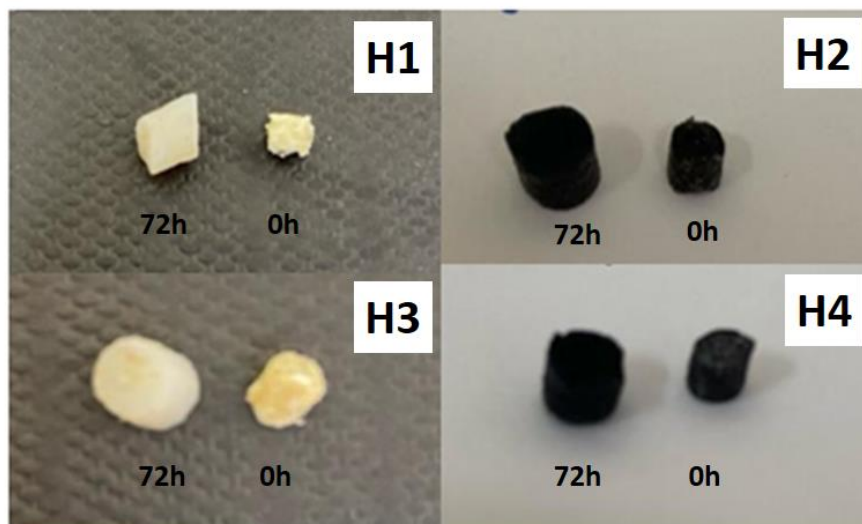


Table 2 shows that the hydrogels exhibited a high swelling capacity, particularly during the initial stages of immersion. After 0.5 h, samples H1 and H4 absorbed 165% (1.65 g/g) and 128% (1.28 g/g) of their weight in water, respectively.

This high water uptake is particularly relevant for agricultural applications, especially under intermitente rainfall conditions. Maximum swelling was observed after 24 h, reaching 244% for H1 and 228% for H4. The swelling profiles revealed distinct absorption kinetics among the formulations, characterized by a rapid increase during the first 24 h followed by a gradual reduction during prolonged immersion. Between 24 and 72 h, H1 showed a reduction of approximately 12% in swelling, whereas H4 exhibited a greater decrease of approximately 19%. Nevertheless, both formulations maintained the highest swelling capacities throughout the experimental period.

Table 2. Effects of time on swelling (%) of hydrogels obtained by reactive extrusion.

Samples	0.5h(%)	1h(%)	24h(%)	48h(%)	72h(%)
H1	165.31 ± 2.4 ^{a,E}	194.87 ± 1.5 ^{a,D}	244.44 ± 2.7 ^{a,A}	234.32 ± 3.9 ^{a,B}	214.10 ± 2.5 ^{a,C}
H2	97.61 ± 1.4 ^{d,D}	119.32 ± 2.8 ^{c,C}	176.10 ± 2.9 ^{b,A}	155.71 ± 1.6 ^{d,B}	157.04 ± 3.5 ^{c,B}
H3	116.46 ± 2.2 ^{c,C}	145.23 ± 2.7 ^{b,B}	177.01 ± 2.6 ^{b,A}	172.60 ± 4.8 ^{c,A}	150.17 ± 4.7 ^{c,B}
H4	128.57 ± 1.6 ^{b,E}	145.74 ± 2.8 ^{b,D}	228.80 ± 4.4 ^{a,A}	216.99 ± 3.2 ^{b,B}	185.86 ± 3.6 ^{b,C}

Means followed by different lowercase letters in the same column and uppercase letters in the same row differ significantly according to the Tukey Test ($p \leq 0.05$).

H2 and H3 also reached their maximum swelling after 24 h, but with significantly lower swelling values than H1 and H4. The more stable behavior observed in these formulations during prolonged immersion may be associated with reduced network expansion and reduced water diffusion into the matrix. These findings reinforce that swelling performance is governed not only by maximum water uptake but also by the ability to preserve structural integrity throughout the swelling process. The decrease in swelling observed at longer immersion times may be attributed to the partial solubilization of non-crosslinked fractions, relaxation of the polymeric network, and structural rearrangement over time, as reported in previous studies (Ahmed, 2015; Li & Mooney, 2016; Hoffman, 2012) [29–31].

Swelling in hydrogels is governed by a combination of chemical and physical interactions that facilitate the ingress of water into the polymeric matrix. Initially, water uptake occurs rapidly due to the space between polymer chains. As swelling progresses, the expansion of the network is restricted by cross-linking points, leading to a gradual reduction in the absorption rate until equilibrium is reached. Equilibrium swelling is influenced by cross-link density, porosity, and chemical composition, which determine hydrophobicity and intermolecular interactions [8, 19, 32, 33,34].

The hydrogels H1, H2, H3, and H4 exhibited distinct swelling behaviors depending on their specific compositions. H1, composed mainly of starch (50 g/100 g) and gelatin (10 g/100 g), showed the highest swelling capacity, in agreement with previous studies demonstrating the efficiency of these polymers in superabsorbent systems [12, 20]. The absence of CMC and graphite in this formulation suggests that starch and gelatin alone are suficiente to achive optimal water uptake.

In contrast, H2, containing graphite (5 g/100 g) and a high concentration of CMC (10 g/100 g), presented the lowest swelling values. Since H4 also contained graphite but exhibited considerably higher swelling, the reduced swelling observed for H2 cannot be attributed solely to the presence of graphite. Instead, it is likely related to the combined effect of the formulation components, particularly the balance between CMC, starch, and graphite. Similar studies have shown that graphite may contribute to nutrient-controlled release while its influence on swelling depends on the composition and structure of the polymeric network [35].

Conversely, H4, which also contains graphite, demonstrated a significantly greater swelling capacity, suggesting that the graphite-to-CMC-to-starch ratio might be optimized to enhance water absorption. This challenges the general negative perception of graphite in hydrogels, suggesting that its functionality can be beneficial under specific formulation conditions [36–38].

H3, which does not contain graphite and has moderate amounts of CMC (5 g/100g) and starch (45 g/100g), showed greater swelling than H2, reinforcing the importance of formulation balance in achieving optimal performance.

Overall, these results highlight that hydrogel performance depends on the synergistic effect of its components. Fine-tuning components, such as the amount of CMC and the inclusion of graphite, is essential for developing hydrogels that not only efficiently retain water but also maintain functionality in field conditions.

3.2 Water Solubility

Table 3 presents the solubility behavior of hydrogel formulations, highlighting significant differences among the samples. H1 exhibited the highest solubility (37.76%), whereas H4 showed the lowest value (12.75 %), corresponding to a reduction of approximately 25% in solubility. These differences demonstrate the strong influence of formulation composition on the structural stability of the hydrogels in aqueous environments.

Table 3. Water Solubility of hydrogel formulations produced by reactive extrusion.

Samples	Solubility (%)
H1	37.76 ± 1.4 ^a
H2	19.90 ± 1.5 ^c
H3	26.17 ± 0.9 ^b
H4	12.75 ± 2.3 ^d

Means followed by different letters in the same column differ from each other according to the Tukey Test ($p \leq 0.05$).

The higher solubility observed for H1 may be associated with its greater starch content and the absence of reinforcing components such as graphite, tannin, and lignocellulosic particles, resulting in a more hydrophilic and less structurally restricted polymer network. Such characteristics facilitate water penetration and the release of soluble fractions during immersion. In addition, the presence of isolated cellulose in H1 may have contributed to a more homogeneous matrix with lower resistance to dissolution.

In contrast, the lower solubility of H4 suggests the formation of a more cohesive and structurally resistant network. The incorporation of oat husk, tannin, graphite, and CMC likely promoted additional intermolecular interactions and physical reinforcement within the matrix, reducing polymer chain mobility and limiting material dissolution. Tannins are known to interact with hydroxyl-rich polymers through hydrogen bonding and complex formation, thereby increasing structural stability [39–42]. Likewise, the combined effect of graphite, CMC, tannin, and lignocellulosic particles may have contributed to the formation of a denser polymeric network with greater resistance to dissolution [35]. Moreira et al. (2023) reported that tannin interactions with lignocellulosic fibers and polymeric matrices can promote the

formation of denser and more resistant structures. This interpretation is consistent with the SEM micrographs, in which H4 exhibited a rougher, more compact surface morphology with visible fissures compared to H1, corroborating the lower solubility observed for this formulation.

The lower solubility of H4 is consistent with its high swelling capacity, indicating that the formulation was able to absorb large amounts of water while limiting the dissolution of soluble fractions. Although H4 exhibited a gradual reduction in swelling after prolonged immersion, similar to the other formulations, it maintained one of the highest swelling capacities throughout the experimental period. In contrast, H1 combined the highest swelling capacity with the highest solubility, suggesting that its more hydrophilic and less reinforced polymer network favored both water uptake and the release of soluble fractions during immersion. These findings indicate that swelling capacity and solubility are complementary properties, and that hydrogel performance depends not only on maximum water uptake but also on the ability of the polymeric network to resist dissolution during prolonged exposure to water [37].

These results suggest that hydrogel performance depends not only on maximum water uptake, but also on the ability to maintain structural stability during prolonged exposure to water. Among the evaluated formulations, H4 exhibited the most balanced behavior, combining high swelling capacity with the lowest solubility. Such characteristics are particularly desirable for agricultural applications, where efficient water retention must be associated with resistance to dissolution under moist soil conditions.

Overall, the results demonstrate that the balance between hydrophilic polymers and reinforcing components plays a key role in determining hydrogel stability. The incorporation of lignocellulosic materials, tannins, graphite, and CMC appears to enhance matrix cohesion and resistance to dissolution while maintaining substantial water-absorption capacity, thereby improving functional performance in agricultural environments.

3.3 Material Porosity

The porosity analysis of the hydrogel formulations is presented in Table 4. No statistically significant differences were observed among the formulations for total porosity, open pores, or closed pores ($p \leq 0.05$), indicating that the different compositions did not significantly modify the overall porous structure of the hydrogels.

Table 4. Porosity characteristics of hydrogel formulations, including open, and closed pores.

Samples	Porosity (%)	Open Pores (%)	Closed Pores (%)
H1	6.20 ± 2.8 ^a	4.35 ± 2.8 ^a	1.91 ± 0.5 ^a
H2	6.92 ± 0.8 ^a	3.74 ± 2.0 ^a	3.17 ± 2.2 ^a
H3	7.20 ± 3.2 ^a	4.17 ± 2.1 ^a	3.01 ± 1.2 ^a
H4	8.20 ± 0.9 ^a	6.30 ± 2.3 ^a	1.90 ± 1.4 ^a

Means followed by different letters in the same column differ from each other according to the Tukey Test ($p \leq 0.05$).

The absence of significant differences may be associated with the reactive extrusion process, in which similar processing conditions were applied to all formulations. During extrusion, factors such as temperature, moisture content, glycerol, and volatile compounds can influence vapor generation and expansion within the polymeric matrix, contributing to pore formation and distribution. However, under the processing conditions used in this study, these effects resulted in comparable porous structures among the evaluated formulations. Similar behavior has been reported for extruded porous biopolymeric materials, in which pore formation is strongly influenced by processing parameters and expansion phenomena during extrusion [43,44].

Although formulation composition can influence pore development, the results obtained indicate that the incorporation of different components, such as graphite, oat hulls, tannin, CMC, starch, and gelatin, was not sufficient to produce statistically distinct porosity profiles. Previous studies have shown that pore structure in starch-based hydrogels produced by reactive extrusion depends on both formulation characteristics and processing parameters, including moisture content, fillers, and polymer interactions [41,44]. Cagnin et al. (2020) [44] reported that starch/CMC hydrogels produced by reactive extrusion exhibited variations in porosity associated with the interactions among components and expansion of the polymer network during processing. Similarly, porous hydrogels produced from modified starch and cellulose may present heterogeneous pore structures resulting from vapor release and matrix rearrangement during extrusion [45].

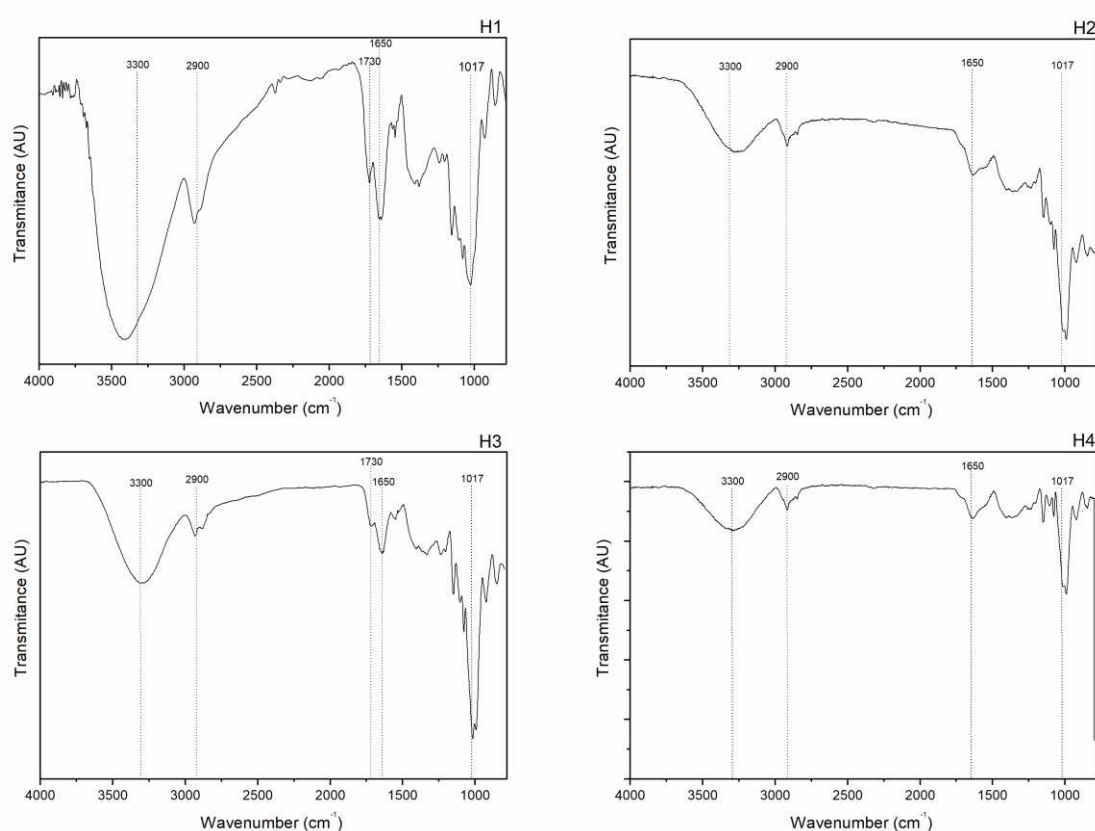
Therefore, the results suggest that, under the conditions evaluated, the swelling behavior of the hydrogels is not determined exclusively by porosity

characteristics. Other factors, such as polymer composition, hydrophilicity, crosslink density, and intermolecular interactions within the matrix, likely play a more significant role in water absorption and retention capacity.

3.4 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The FT-IR spectra of the hydrogel samples are presented in Figure 2, which reveals the characteristic vibrational modes associated with the different components of the formulations.

Figure 2. FTIR spectra of hydrogel samples



All samples exhibited a broad absorption band centered at 3300 cm⁻¹, primarily attributed to O–H stretching vibrations of hydroxyl groups in starch and cellulose engaged in hydrogen bonding. A partial overlap with N–H stretching vibrations (amide A) from gelatin is also expected in this region. The breadth and intensity of this band indicate the formation of a highly interconnected hydrogen-bonding network within the hydrogel matrix, particularly between polysaccharides and protein fractions. The absorption band observed near 2900 cm⁻¹ is associated with the symmetric and asymmetric stretching vibrations of aliphatic –CH₂ and –CH₃ groups, originating from both polysaccharide and protein components.

The characteristic fingerprint region of polysaccharides is clearly observed between 1200 and 800 cm^{-1} . The prominent band at approximately 1017 cm^{-1} is associated with C–O–C stretching vibrations of the pyranose ring, which are common to both starch and cellulose. Additionally, the absorption band near 895 cm^{-1} is assigned to β -glycosidic bond bending vibrations, a distinctive feature of cellulose, confirming its presence within the hydrogel structure [46, 47].

The spectral region between 1750 and 1550 cm^{-1} showed notable differences among the hydrogel formulations. In H1 and H3, an absorption band around 1720 cm^{-1} was observed, which may be attributed to C=O stretching vibrations of ester or carboxylic groups. This band possibly indicates esterification reactions promoted by citric acid during reactive extrusion, involving hydroxyl groups from starch and cellulose. The presence of this band in H1 and H3 suggests differences in the chemical organization of these formulations, likely associated with the greater availability of hydroxyl-rich polysaccharides and the absence of graphite.

For H1, composed mainly of starch and cellulose extracted from oat hulls, the spectral profile suggests a matrix with a greater contribution of hydrophilic polysaccharide interactions. In H3, which contains starch, cellulose, oat hulls, and CMC, the same region exhibited a different spectral profile, indicating that formulation composition may influence the organization of carbonyl-containing groups and intermolecular interactions within the matrix.

In contrast, H2 and H4 did not exhibit a clearly defined band around 1720 cm^{-1} . These formulations contain graphite, tannin, and CMC, and in the case of H4, oat hulls, which may have altered the chemical environment of carbonyl groups or promoted overlapping effects in this spectral region. Such differences indicate that incorporating these components influenced the molecular organization of the hydrogel network during reactive extrusion.

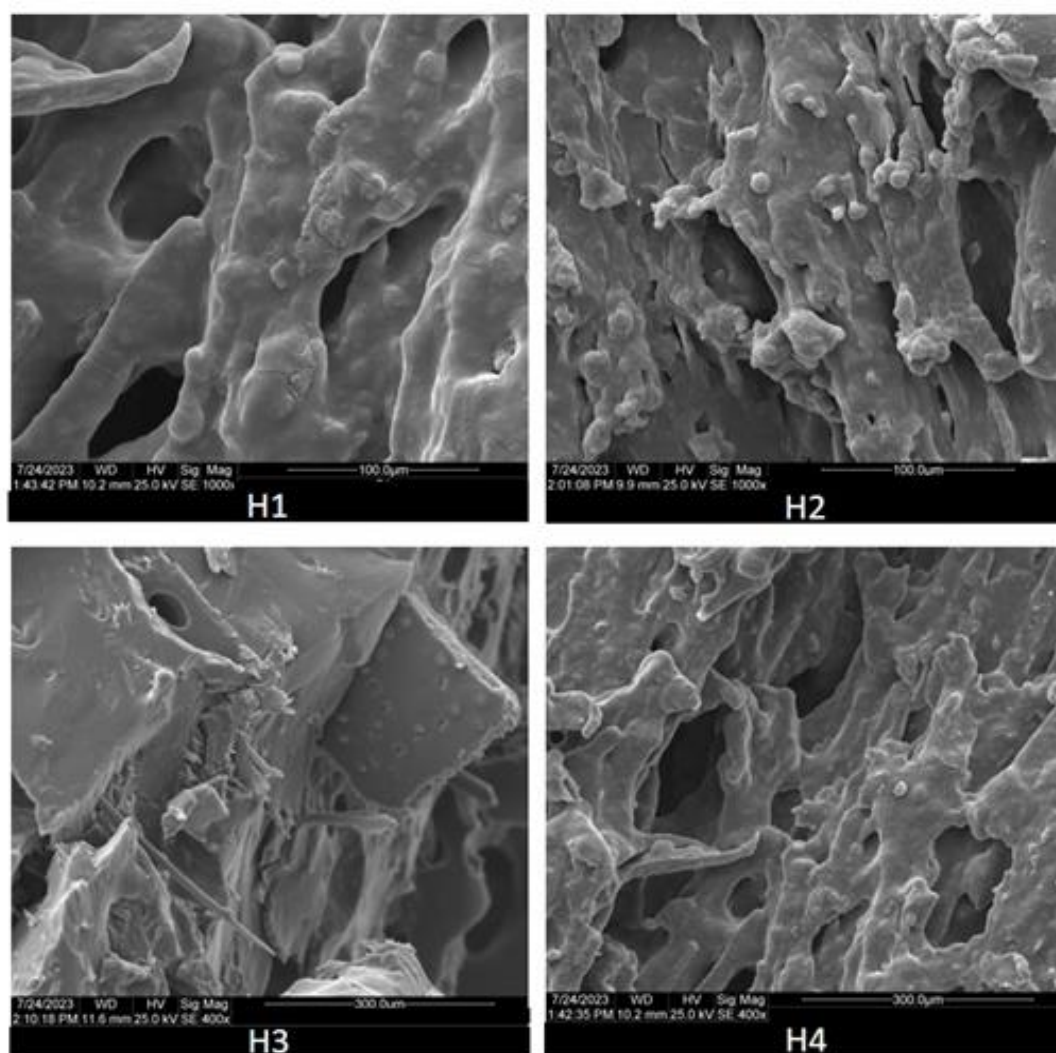
According to Khan et al. (2020) [48], pure gelatin presents characteristic bands at 3430 cm^{-1} , assigned to N–H stretching vibrations (amide A), and at around 1670 cm^{-1} corresponding to the carbonyl groups (C=O) in amide I. In the present study, a band at around 1650 cm^{-1} was observed in all hydrogel formulations and may be attributed to amide I vibrations of gelatin, as well as to bound water and hydrogen-bonded carbonyl groups. This region likely reflects intermolecular interactions among gelatin, polysaccharides, tannins, and other formulation components rather than isolated functional groups.

Overall, the differences observed in the 1720–1650 cm^{-1} region indicate that each formulation presented a distinct chemical environment, influenced by both composition and matrix organization. These spectral differences are consistent with the physicochemical behavior observed for the hydrogels. H1 exhibited higher swelling and solubility, suggesting a more hydrophilic and less structurally restricted matrix, whereas H4 showed lower solubility and greater swelling stability during prolonged immersion, indicating a more resistant network organization. Although porosity values did not differ significantly among the formulations, the FTIR results suggest that water absorption and retention behavior are influenced not only by pore structure but also by chemical interactions within the polymeric matrix. These characteristics are particularly advantageous for agricultural applications, in which hydrogels must combine efficient water absorption with structural stability during prolonged exposure to soil moisture.

3.5 Scanning Electron Microscopy

In Figure 3, the SEM micrographs revealed heterogeneous porous morphologies across all hydrogel formulations. The materials exhibited irregular surfaces with pores, fissures, and interconnected regions distributed throughout the polymeric matrix. Similar morphologies have been reported for starch-based hydrogels produced by reactive extrusion, in which the original granular structure is disrupted and replaced by rougher and more irregular surfaces due to thermomechanical processing and matrix reorganization during extrusion [41, 44, 49, 50].

Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of hydrogel formulations (H1–H4).



The H1 formulation exhibited a comparatively more continuous and compact surface, with visible pores distributed throughout the matrix. This behavior is consistent with its formulation, which is composed mainly of starch, cellulose extracted from oat hulls, and gelatin, all of which favor hydrophilic interactions and water diffusion into the polymeric network. In contrast, H2 and H4 exhibited rougher, more irregular surfaces, with fissures and heterogeneous domains. These differences may be associated with the incorporation of graphite, tannin, and CMC, which likely modified the organization of the polymer matrix and the interactions among the components during extrusion processing.

The presence of graphite in H2 and H4 may have contributed to the formation of more rigid structures within the matrix due to its low water affinity and crystalline structure. In addition, tannins may have interacted with hydroxyl-rich polymers such as starch, cellulose, and CMC through hydrogen bonding and other secondary intermolecular interactions, contributing to changes in matrix organization. These structural characteristics are consistent with the lower solubility observed for H4, indicating a more resistant network under prolonged immersion conditions.

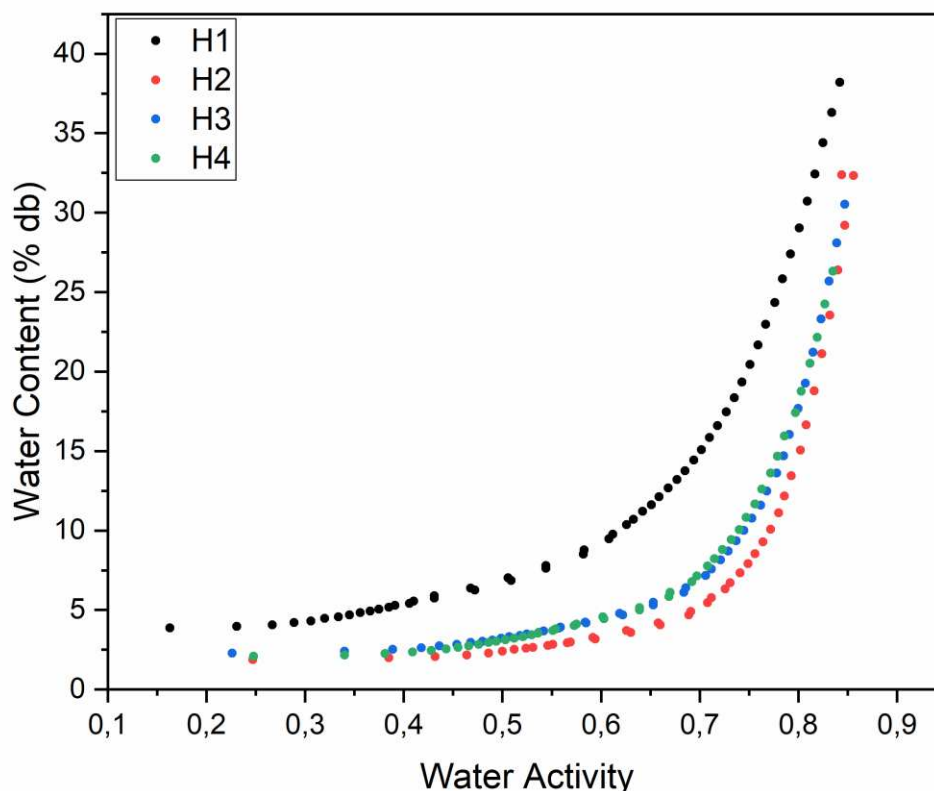
H3 exhibited an intermediate morphology, with porous regions and some surface irregularities, consistent with its composition, which includes starch, cellulose, oat hulls, and CMC, but not graphite or tannin. Although no statistically significant differences were observed in porosity values among the formulations, the SEM images suggest that the spatial organization and distribution of pores were affected by formulation composition. These observations reinforce the idea that the swelling and solubility behavior of the hydrogels depends not only on total porosity but also on the chemical interactions and structural organization established within the polymeric matrix.

Therefore, the analysis of SEM images demonstrated that formulation composition affected the surface morphology and internal organization of the hydrogels. These characteristics are relevant to agricultural applications, as the interaction among porosity, matrix organization, and water affinity may influence water retention behavior under soil moisture conditions [1, 51].

3.6 Water Adsorption Isotherms

The moisture sorption isotherms (Figure 4) revealed that an increase in water activity (a_w) resulted in a higher equilibrium moisture content for all samples, a characteristic of hygroscopic polymeric materials that is consistent with previous studies on starch-based hydrogels and biopolymer systems [51]. This behavior is observed because, as a_w increases, more water molecules become available to interact with the hydrophilic groups present in the hydrogel matrix, thereby increasing water absorption capacity [15, 35].

Figure- 4. Moisture sorption isotherms of hydrogel formulations produced by reactive extrusion.



At low water activity values (a_w between 0.11 and 0.6), all formulations exhibited similar behavior, with a slight gradual increase in equilibrium moisture content as relative humidity increased. However, from $a_w = 0.7$ onward, this increase became more pronounced, indicating a greater susceptibility of these materials to water adsorption under high relative humidity conditions. Formulation H1 presented the highest equilibrium moisture content throughout the evaluated a_w range, whereas H2 showed the lowest values. H3 and H4 exhibited similar behavior, characterized by an intermediate water adsorption capacity between H1 and H2. This behavior is consistent with the swelling and solubility results previously observed for the hydrogels. H1, which exhibited the highest swelling capacity and solubility, also showed greater moisture adsorption, suggesting a more hydrophilic and less structurally restricted matrix. In contrast, H4 exhibited lower solubility and greater swelling stability, indicating a more resistant network organization that limited excessive water uptake under high humidity conditions.

Table 5 presents the parameters fitted by the GAB model for the hydrogel formulations; the high determination coefficients ($R^2 > 0.98$) indicate that the GAB model adequately described the adsorption behavior of all samples. The monolayer moisture content (m_0), representing the maximum amount of water strongly adsorbed in a monolayer, was highest for H1 (4.9175). This result suggests a greater affinity between water molecules and the hydrophilic functional groups present in this formulation, which is consistent with its higher swelling and moisture absorption behavior. In contrast, H2, H3 and H4 exhibited lower m_0 values, suggesting reduced capacity.

The C parameter reflects the interaction strength between water molecules and the primary adsorption sites of the material. H1 showed a high value for C parameter (3.5806), indicating stronger interactions between water and the material, especially at low a_w levels. Stronger interactions can favor water retention in dry environments; however, water molecules strongly associated with primary adsorption sites generally exhibit lower mobility and may be less available for diffusion and release compared to water in multilayers. Conversely, lower C values indicate weaker interactions between water and the matrix, which may facilitate water release but reduce moisture retention capacity under low humidity conditions [50]. Therefore, an intermediate balance between water retention and availability is desirable for systems designed to gradually supply moisture to the soil and plant roots.

Table 5. Parameters obtained from GAB model fitting of hydrogel adsorption isotherms

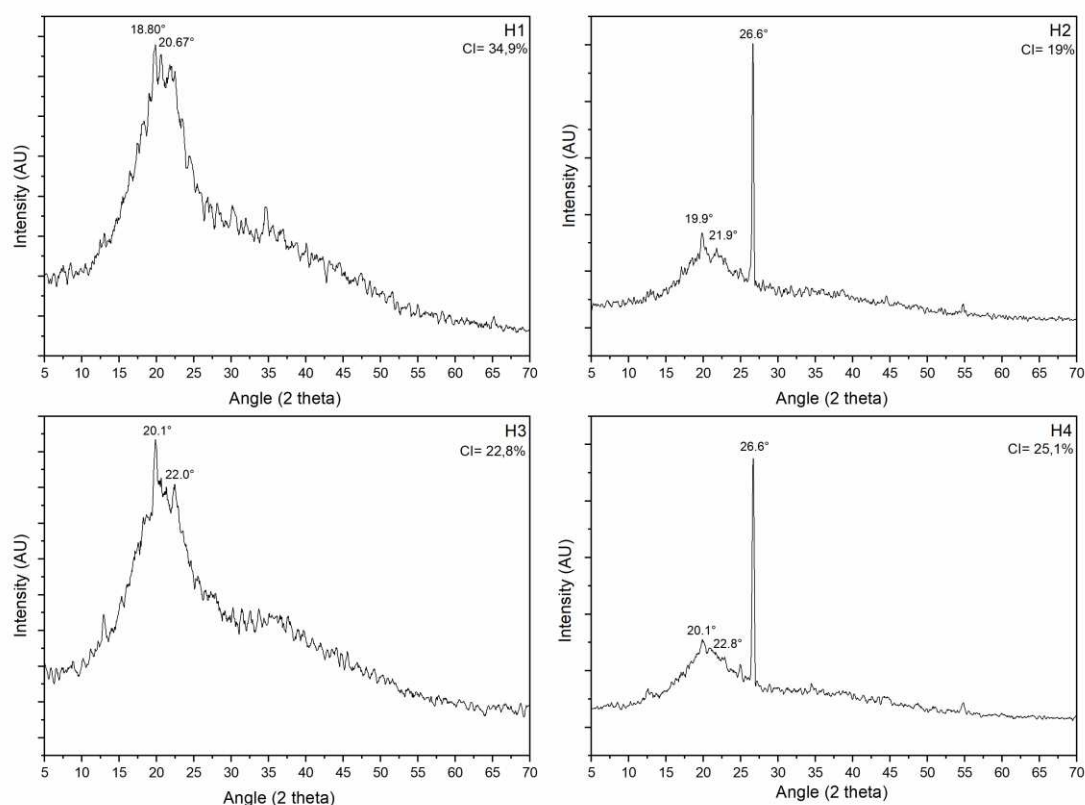
Sample	m_0	C	K	R^2
H1	4.9175	3.5806	1.0685	0.994
H2	1.9135	0.6808	1.1087	0.989
H3	2.0408	1.6218	1.1092	0.993
H4	2.4077	1.0932	1.0946	0.993

3.7 X-ray Diffraction (XRD)

The XRD diffractograms (Figure 5) revealed important differences in the structural organization of the hydrogel formulations. H1 and H3 exhibited predominantly amorphous profiles, characterized by broad halos in the 15–25° (2 θ) region, a feature commonly observed in starch-, cellulose-, and gelatin-based polymeric matrices after thermomechanical processing [44, 49, 52]. This behavior suggests a partial disruption of the original crystalline organization of the biopolymers during reactive extrusion, resulting in the formation of more amorphous and hydrophilic matrices.

In H2 and H4, a characteristic diffraction peak was observed near 26.6° (2 θ), corresponding to the crystallographic plane of graphitic structures. This peak indicates the contribution of graphite to the structural organization of the composites. Similar diffraction patterns have been reported for hydrogels containing graphite and grapheno, in which graphitic domains modify the organization of the polymeric matrix and influence water interaction behavior [52].

Figure 5. X-ray diffraction (XRD) patterns of hydrogel formulations produced by reactive extrusion, showing differences in crystalline and amorphous regions associated with the incorporation of graphite, tannin, cellulose, and lignocellulosic components into the polymeric matrix.



The crystallinity index estimated by peak deconvolution and area integration was approximately 34.9% for H1 and 22.8% for H3. These differences may be attributed to the formulation composition, since H1 contains higher proportions of starch and cellulose extracted from oat hulls, whereas H3 exhibits a more heterogeneous composition, containing starch, cellulose, oat hulls, and CMC. The greater amorphous contribution observed in H3 may facilitate water diffusion into the polymer matrix, which is consistent with the swelling and solubility results.

The crystallinity index estimated for H2 and H4 was approximately 19.0% and 25.1%, respectively. However, these values should be interpreted cautiously, as the graphite peak can increase the composite's crystalline contribution without necessarily representing the crystallinity of the biopolymer matrix itself. Therefore, for H2 and H4, the crystallinity index reflects the overall structural organization of the system, including both the polymer matrix and the graphitic phase. The incorporation of

graphite in H2 and H4 may have contributed to reduced polymer chain mobility and greater structural stability during water exposure.

Overall, the XRD results demonstrate that the formulation composition strongly influenced the structural organization of hydrogels. More amorphous matrices, such as H1 and H3, tended to favor interaction with water and swelling behavior, whereas the presence of graphite in H2 and H4 contributed to greater structural organization and lower solubility. This balance between amorphous structure, crystallinity, and insoluble components is particularly relevant for agricultural applications, since it directly affects water absorption, retention, and hydrogel stability under soil moisture conditions.

3.8 Effect of hydrogel application on plant growth

The seedling growth results demonstrated that the application of hydrogel significantly influenced maize developmental dynamics throughout the experimental period. Temporal analysis of plant height (Table 6) revealed progressive growth in all treatments; however, marked differences were observed among formulations and water availability conditions. Linear regression analysis demonstrated significant differences in growth rates (Table 7), indicating that the hydrogels affected not only the final plant height but also the rate of seedling development over time.

The highest angular coefficients were observed for treatments H1.70 and H4.70 ($\sim 5 \text{ cm day}^{-1}$), which differed significantly from the control treatments WH.40 and WH.70. These results indicate that, under higher water availability, hydrogel incorporation significantly enhanced plant growth. In contrast, the control treatments exhibited the lowest growth rates ($\sim 2.6\text{--}2.8 \text{ cm day}^{-1}$), with no significant differences between them, suggesting that increasing water availability alone was insufficient to promote growth comparable to that observed in hydrogel-containing treatments.

These findings are consistent with previous studies reporting that polysaccharide-based hydrogels act as water reservoirs, improving water availability in the soil and thereby promoting plant growth and mitigating the effects of water deficit [8,10,17,54]. Montesano et al. (2015) [55] reported that biodegradable hydrogels increased water retention in growth substrates and significantly improved plant development.

Although H1 exhibited higher swelling and solubility, H4 showed equivalent growth performance under 70% water conditions. This behavior suggests that

agricultural performance is determined not only by maximum water absorption capacity but also by structural stability and the ability to gradually retain and release absorbed water. Solubility results showed that H4 exhibited lower dissolution in an aqueous medium, while swelling assays indicated greater structural stability during prolonged immersion. These characteristics suggest a more gradual release of water to the substrate, favoring continuous water supply to plants over time.

The composition of H4, which contains graphite, tannin, CMC, and oat hulls, likely contributed to the formation of a more organized, less soluble polymeric matrix, thereby reducing polymer chain mobility and increasing network stability. This interpretation is consistent with FTIR and moisture sorption isotherm results, which indicate differences in intermolecular interactions and water affinity among formulations. In addition, the lower solubility and reduced excessive swelling observed for H4 may have minimized structural losses during the experiment, preserving hydrogel functionality throughout the evaluation period.

The moisture sorption isotherm results also contribute to the interpretation of the materials' agricultural behavior. H1 exhibited higher m_0 and C values from the GAB model, indicating a greater number of hydrophilic adsorption sites and stronger interactions with water molecules. These characteristics favor rapid water uptake and initial water availability. In contrast, H4 exhibited more stable behavior, suggesting a more gradual retention and release of adsorbed water. In agricultural applications, this balance between water absorption and controlled release is particularly important, since highly hydrophilic materials may release water rapidly, whereas more stable networks may prolong water availability in the substrate.

Even under 40% water conditions, hydrogel-containing treatments exhibited higher angular coefficients than the control groups, indicating that the materials helped mitigate the effects of water restriction on early maize development. These findings reinforce the potential of the hydrogels produced by reactive extrusion as promising water-conditioning materials for agricultural applications, particularly under conditions of limited water availability and the need for improved water-use efficiency.

Table 6. Growth rate (angular coefficient) obtained by linear regression analysis of maize seedling development under different treatments.

Treatment	Growth rate (cm day ⁻¹)
WH.70	2.60 ± 0.26 ^a
WH.40	2.81 ± 0.26 ^{ab}
H4.40	3.57 ± 0.19 ^b
H1.40	3.76 ± 0.22 ^b
H1.70	4.95 ± 0.19 ^c
H4.70	4.98 ± 0.18 ^c

WH: control treatment without hydrogel; H1 and H4: hydrogel formulations; 40 and 70 indicate irrigation conditions corresponding to 40% and 70% water replacement relative to field capacity.

Table 7. Seedling growth over time (cm): comparison of seedling stem height in different treatments over 15 days.

Sample	4 days	6 days	8 days	11days	13 days	15 days
WH.70	0.90±0.7 ^{a,A}	5.64±2.1 ^{a,AB}	9.82±3.8 ^{ab,A}	16.30±4.1 ^{bc,A}	22.60±5.1 ^{cd,A}	30.60±5.5 ^{d,A}
WH.40	0.62±0.8 ^{a,A}	5.66±1.5 ^{ab,AB}	11.54±2.4 ^{bc,AB}	20.52±2.0 ^{cd,AB}	25.24±2.0 ^{de,AB}	31.50±7.4 ^{e,A}
H1.70	2.79±1.8 ^{a,A}	10.54±1.9 ^{b,AB}	19.51±5.2 ^{c,BC}	33.89±6.8 ^{d,CD}	47.44±6.3 ^{e,B}	56.00±5.6 ^{f,C}
H1.40	1.34±1.4 ^{a,A}	7.03±4.2 ^{ab,AB}	13.47±6.7 ^{b,AB}	27.44±6.6 ^{c,AB}	33.57±5.1 ^{cd,B}	41.86±5.9 ^{dB}
H4.70	4.22±0.8 ^{a,A}	13.34±2.1 ^{b,B}	22.60±2.7 ^{c,C}	38.37±4.4 ^{d,D}	49.05±5.7 ^{e,C}	58.18±7.3 ^{f,C}
H4.40	0.90±1.2 ^{a,A}	5.14±3.7 ^{ab,A}	8.60±4.6 ^{b,A}	19.54±6.8 ^{c,A}	28.85±6.9 ^{d,AB}	41.00±5.2 ^{e,B}

Means followed by different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($p \leq 0.05$), according to Tukey's test. Different capital letters in the same row indicate significant differences between time. WH = control group (without hydrogel).

4. Conclusions

This study successfully developed and characterized hydrogels produced by reactive extrusion using starch, cellulose, gelatin, tannin, graphite, and lignocellulosic residues for potential agricultural applications. The results demonstrate that hydrogel composition significantly influenced swelling behavior, solubility, water sorption properties, structural organization, and plant growth performance.

Among the evaluated formulations, hydrogel H1 exhibited the highest swelling capacity and solubility, indicating a more hydrophilic and less structurally restricted polymeric network. In contrast, H4 showed lower solubility and greater swelling stability during prolonged immersion, suggesting the formation of a more cohesive and structurally resistant matrix. FTIR, SEM, and moisture sorption isotherm results indicated that incorporating graphite, tannin, CMC, and oat hulls modified intermolecular interactions and contributed to a more stable polymer organization, thereby reducing excessive dissolution while maintaining substantial water absorption capacity.

The plant growth experiments demonstrated that the application of hydrogel significantly influenced maize seedling development under varying water availability conditions. Linear regression analysis revealed that treatments containing hydrogels under the 70% water-replacement condition (H1.70 and H4.70) exhibited the highest growth rates, which differed significantly from the control groups. Even under the 40% water-replacement condition, hydrogel-containing treatments showed higher angular coefficients than the controls, indicating that the materials helped mitigate the effects of water restriction during early plant development.

Although H1 exhibited higher swelling values, H4 demonstrated equivalent growth performance under 70% water conditions, suggesting that agricultural performance depends not only on maximum water absorption but also on the balance among water retention, controlled release, and structural stability. The lower solubility and greater stability observed for H4 indicate its potential for applications requiring prolonged functionality under moist soil conditions. Overall, the results demonstrate that reactive extrusion is a viable and efficient strategy for producing biodegradable hydrogels with tunable physicochemical properties. The combination of renewable polymers and agroindustrial residues enabled the production of materials with

promising characteristics for agricultural water management and improved water-use efficiency under different irrigation conditions.

References

1. Qamruzzaman M, Ahmed F, Mondal MIH (2022) An Overview on Starch-Based Sustainable Hydrogels: Potential Applications and Aspects. Springer US
2. Roy T, Kalambukattu JG, Biswas SS, Kumar S (2022) Agro-climatic Variability in Climate Change Scenario: Adaptive Approach and Sustainability. Springer Clim 313–348. https://doi.org/10.1007/978-3-031-15501-7_12
3. Maia SMF, de Souza Medeiros A, dos Santos TC, et al (2022) Potential of no-till agriculture as a nature-based solution for climate-change mitigation in Brazil. Soil Tillage Res 220:. <https://doi.org/10.1016/j.still.2022.105368>
4. Vercelheze AES, Marim BM, Oliveira ALM, Mali S (2019) Development of biodegradable coatings for maize seeds and their application for *Azospirillum brasilense* immobilization. Appl Microbiol Biotechnol 103:. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09646-w>
5. Seidel C, Kulicke WM, Heß C, et al (2001) Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. Starch/Staerke 53:305–310. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200107\)53:7<305::AID-STAR305>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200107)53:7<305::AID-STAR305>3.0.CO;2-Z)
6. Wang Y, Torres JA, Shviro M, et al (2022) Photocatalytic materials applications for sustainable agriculture. Prog Mater Sci 130:100965. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100965>
7. Mukhopadhyay R, Sarkar B, Jat HS, et al (2021) Soil salinity under climate change: Challenges for sustainable agriculture and food security. J Environ Manage 280:111736. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111736>
8. Durpekova S, Bergerova ED, Hanusova D, et al (2022) Eco-friendly whey/polysaccharide-based hydrogel with poly(lactic acid) for improvement of agricultural soil quality and plant growth. Int J Biol Macromol 212:85–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.053>
9. Nguyen TT, Grote U, Neubacher F, et al (2023) Security risks from climate change and environmental degradation: implications for sustainable land use transformation in the Global South. Curr Opin Environ Sustain 63:101322. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2023.101322>
10. Ali K;, Asad Z;, Agbna GHD;, et al (2024) Progress and Innovations in Hydrogels for Sustainable Agriculture. Agron 2024, Vol 14, Page 2815 14:2815. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY14122815>
11. Manu, Kumar D, Gupta RK (2024) Natural polymers-humic acid and lignin based hydrogels: In agriculture, environment and energy storage. Ind Crops Prod 219:119029. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2024.119029>
12. Vedovello P, Paiva RS, Bortoletto-santos R, et al (2025) The Effect of the

- Conformation Process on the Physicochemical Properties of Carboxymethylcellulose – Starch Hydrogels. 1–15
13. Biduski B, Silva WMF da, Colussi R, et al (2018) Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. *Int J Biol Macromol* 113:443–449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.144>
 14. Kalendova P, Svoboda L, Hroch J, et al (2021) Hydrogels Based on Starch from Various Natural Sources: Synthesis and Characterization. *Starch/Staerke* 73:1–13. <https://doi.org/10.1002/star.202100051>
 15. Liu X, Luan S, Li W (2019) Utilization of waste hemicelluloses lye for superabsorbent hydrogel synthesis. *Int J Biol Macromol* 132:954–962. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.041>
 16. Myo EM, Ge B, Ma J, et al (2019) Indole-3-acetic acid production by *Streptomyces fradiae* NKZ-259 and its formulation to enhance plant growth. *BMC Microbiol* 19:1–14. <https://doi.org/10.1186/s12866-019-1528-1>
 17. Salleh KM, Zakaria S, Sajab MS, et al (2019) Superabsorbent hydrogel from oil palm empty fruit bunch cellulose and sodium carboxymethylcellulose. *Int J Biol Macromol* 131:50–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.028>
 18. Xie L, Liu M, Ni B, et al (2011) Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chem Eng J* 167:342–348. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.082>
 19. Ribeiro AB, Moreira H, Pereira SIA, et al (2024) Bio-based superabsorbent hydrogels for nutrient release. *J Environ Chem Eng* 12:. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112031>
 20. Song Y, Ma L, Duan Q, et al (2024) Development of Slow-Release Fertilizers with Function of Water Retention Using Eco-Friendly Starch Hydrogels. *Molecules* 29:. <https://doi.org/10.3390/molecules29204835>
 21. Mathes F, Murugaraj P, Bougoure J, et al (2020) Engineering rhizobacterial community resilience with mannose nanofibril hydrogels towards maintaining grain production under drying climate stress. *Soil Biol Biochem* 142:107715. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107715>
 22. Abdel-Raouf ME, El-Saeed SM, Zaki EG, Al-Sabagh AM (2018) Green chemistry approach for preparation of hydrogels for agriculture applications through modification of natural polymers and investigating their swelling properties. *Egypt J Pet* 27:1345–1355. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.002>
 23. Marim BM, Mantovan J, Giraldo GAG, Mali S (2020) Environmentally friendly process based on a combination of ultrasound and peracetic acid treatment to obtain cellulose from orange bagasse. *J Chem Technol Biotechnol*. <https://doi.org/10.1002/jctb.6576>
 24. Marcelino PRF, Milani KML, Mali S, et al (2016) Formulations of polymeric biodegradable low-cost foam by melt extrusion to deliver plant growth-promoting bacteria in agricultural systems. *Appl Microbiol Biotechnol* 100:7323–7338. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7566-9>

25. Zhang K, Feng W, Jin C (2020) Protocol efficiently measuring the swelling rate of hydrogels. *MethodsX* 7:100779. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100779>
26. Mantovan J, Giraldo GAG, Marim BM, et al (2023) Cellulose-based materials from orange bagasse employing environmentally friendly approaches. *Biomass Convers Biorefinery* 13:1633–1644. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01279-2>
27. Wolf W, Spiess WEL, Jung G, et al (1984) The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *J Food Eng* 3:51–73. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(84\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0260-8774(84)90007-4)
32. Li S, Chen G (2020) Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts. *J Clean Prod* 251:119669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669>
33. Souza Almeida F, Guedes Silva KC, Matias Navarrete de Toledo A, Kawazoe Sato AC (2021) Modulating porosity and mechanical properties of pectin hydrogels by starch addition. *J Food Sci Technol* 58:302–310. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04543-x>
34. Das D, Bhattacharjee S, Bhaladhare S (2023) Preparation of Cellulose Hydrogels and Hydrogel Nanocomposites Reinforced by Crystalline Cellulose Nanofibers (CNFs) as a Water Reservoir for Agriculture Use. *ACS Appl Polym Mater* 5:2895–2904. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00109>
35. Chaudhary J, Thakur S, Mamba G, et al (2021) Hydrogel of gelatin in the presence of graphite for the adsorption of dye: Towards the concept for water purification. *J Environ Chem Eng* 9:104762. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104762>
36. Yap YW, Mahmed N, Norizan MN, et al (2023) Recent Advances in Synthesis of Graphite from Agricultural Bio-Waste Material: A Review. *Materials (Basel)* 16:1–26. <https://doi.org/10.3390/ma16093601>
37. Cagnin C, Simões BM, Yamashita F, et al (2021) pH sensitive phosphate crosslinked films of starch-carboxymethyl cellulose. *Polym Eng Sci* 61:388–396. <https://doi.org/10.1002/pen.25582>
38. Łupina K, Kowalczyk D, Lis M, et al (2022) Controlled release of water-soluble astaxanthin from carboxymethyl cellulose/gelatin and octenyl succinic anhydride starch/gelatin blend films. *Food Hydrocoll* 123:. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107179>
39. García DE, Salazar JP, Riquelme S, Paczkowski S (2017) Condensed Tannin-Based Polyurethane as Functional Modifier of PLA- Composites. 2559:. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1344855>
40. Moreira AA, de Carvalho FA, Bilck AP, et al (2023) Tannin improves the processability and delays the biodegradability of poly (lactic acid)-starch-based thermoset materials produced by injection molding made with renewable compounds. *J Appl Polym Sci* 140:e53815. <https://doi.org/10.1002/APP.53815>
41. Simões BM, Cagnin C, Yamashita F, et al (2020) Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and

- thermopressing. *Lwt* 125:108950. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950>
42. Liu Y, Huo Y, Li M, et al (2022) Synthesis of metal–organic-frameworks on polydopamine modified cellulose nanofibril hydrogels: constructing versatile vehicles for hydrophobic drug delivery. *Cellulose* 29:379–393. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04267-x>
 43. Sujka M, Sokolowska Z, Hajnos M, Wlodarczyk-Stasiak M (2016) Characterization of pore structure of rice grits extrudates using mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption and water vapour desorption methods. *J Food Eng* 190:147–153. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.06.023>
 44. Cagnin C, Simões BM, Yamashita F, et al (2021) Hydrogels of starch / carboxymethyl cellulose crosslinked with sodium trimetaphosphate via reactive extrusion. 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.50194>
 45. MARIM, B. M.; PEREIRA, J. F.; MANTOVANI, J. Hidrogéis porosos de amido e celulose modificados: processamento por extrusão reativa e desempenho funcional para sistemas agroalimentares seguros e resilientes. *Food Safety and Risk*, v. 13, art. 16, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40550-026-00137-1>.
 46. Verma A, Thakur S, Mamba G, et al (2020) Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *Int J Biol Macromol* 148:1130–1139. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.142>
 47. Yu Y, De Andrade LCX, Fang L, et al (2015) Graphene oxide and hyperbranched polymer-toughened hydrogels with improved absorption properties and durability. *J Mater Sci* 50:3457–3466. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8905-4>
 48. Khan F, Atif M, Haseen M, Kamal S, Khan MS, Shahid S, Nami SAA (2022) Synthesis, classification and properties of hydrogels: their applications in drug delivery and agriculture. *J Mater Chem B* 10(2):170–203. <https://doi.org/10.1039/D1TB01345A>
 49. MARIM, B.M.; MANTOVAN, J.; GIL-GIRALDO, G.A.; PEREIRA, J.F.; SIMÕES, B.M.; YAMASHITA, F.; MALI, S (2022). Reactive Extrusion-Assisted Process to Obtain Starch Hydrogels through Reaction with Organic Acids. *Polysaccharides* , v.3, p.792-803,2022.
 50. López-Velázquez JC, Rodríguez-Rodríguez R, Espinosa-Andrews H, Qui-Zapata JA, García-Morales S, Navarro-López DE, Luna-Bárcenas G, Vassallo-Brigneti EC, García-Carvajal ZY (2019) Gelatin–chitosan–PVA hydrogels and their application in agriculture. *J Chem Technol Biotechnol* 94:3495–3504. <https://doi.org/10.1002/jctb.5961>.
 51. Labuza TP, Altunakar B (2020) Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: Barbosa-Cánovas GV, Fontana AJ Jr, Schmidt SJ, Labuza TP (eds) *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9781118765982.ch7>
 52. Pozo C, Rodríguez-Llamazares S, Bouza R, et al (2018) Study of the structural

- order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. *J Polym Res* 25:. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1651-y>
- 53 Lim, H., Huang, N., Lim, S., Harrison, I., & Chia, C. (2011). Fabrication and characterization of graphene hydrogel via hydrothermal approach as a scaffold for preliminary study of cell growth. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 1817–1823. <https://doi.org/10.2147/IJN.S23392>
 54. Cao L, Li N (2021) Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth. *Int J Biol Macromol* 177:383–391. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.097>
 - 55 Montesano FF, Parente A, Santamaria P, Sannino A, Serio F (2015) Biodegradable superabsorbent hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth. *Agric Agric Sci Procedia* 4:451–458. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.052>
 - 56 Rivera Fernández RD, Rodríguez Jarama F, Mesías Gallo F, Mendoza Intriago DA (2018) Hydrogel for improving water use efficiency of *Capsicum annuum* crops in Fluvisol soil. *Rev FCA UNCUIYO* 50(2):23–31.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho demonstrou a viabilidade técnica do desenvolvimento de hidrogéis biodegradáveis estruturados a partir de matrizes poliméricas de base biológica, evidenciando que a modulação composicional influencia diretamente suas propriedades físico-químicas, estruturais e funcionais para aplicação agrícola. Os resultados confirmam a existência de um balanço estratégico entre capacidade de absorção/liberação hídrica e estabilidade estrutural prolongada, determinado essencialmente pela arquitetura da rede polimérica formada.

A formulação H1, composta predominantemente por amido e gelatina, apresentou comportamento altamente responsivo à hidratação, com elevado índice de intumescimento decorrente de sua morfologia microporosa e maior solubilidade relativa. Tal característica favoreceu a rápida disponibilização de água na zona radicular, refletindo-se em incremento significativo no crescimento inicial das plantas, especialmente no alongamento do sistema radicular. Esses achados indicam sua aplicabilidade em cenários que demandem resposta hídrica imediata e suporte ao estabelecimento inicial da cultura.

Por outro lado, a incorporação de grafite, tanino e casca de aveia nas formulações H2 e H4 promoveu a formação de uma rede polimérica mais compacta e menos suscetível à solubilização, provavelmente em função da redução de sítios hidrofílicos disponíveis e do aumento das interações intermoleculares. Embora tais formulações tenham apresentado menor capacidade de absorção imediata de água e impacto reduzido no crescimento inicial das plantas, os resultados sugerem maior integridade estrutural e potencial de degradação controlada, tornando-as promissoras para sistemas agrícolas de médio e longo prazo.

Adicionalmente, este estudo valida a extrusão reativa como uma abordagem tecnológica eficiente e ambientalmente favorável para a obtenção de biocompósitos funcionais. O processamento em etapa única, contínuo e com baixa geração de efluentes reforça sua viabilidade para escalonamento industrial, alinhando inovação tecnológica à sustentabilidade produtiva.

Em síntese, os hidrogéis desenvolvidos configuram plataformas moduláveis, capazes de serem estrategicamente formuladas conforme demandas agronômicas específicas, contribuindo para práticas agrícolas mais sustentáveis e para o avanço de materiais funcionais de base renovável aplicados à melhoria dos serviços ecossistêmicos.