



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JOÃO OTÁVIO FERRARO KISHIMA

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS SUPERABSORVENTES:  
PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
POTENCIAL DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**

---

Londrina  
2024

JOÃO OTÁVIO FERRARO KISHIMA

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS SUPERABSORVENTES:  
PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
POTENCIAL DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira  
Coorientadora: Profa. Dra. Janaina Mantovan

Londrina  
2024

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

F376h Kishima, João Otávio Ferraro .  
HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS, SUPERABSORVENTES : PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA / João Otávio Ferraro Kishima. - Londrina, 2024.  
93 f. : il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveria.  
Coorientador: Janaina Mantovan.  
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2024.  
Inclui bibliografia.

1. Biopolímeros hidrofílicos - Tese. 2. Extrusão reativa - Tese. 3. Déficit hídrico - Tese. I. Mali de Oliveria, Suzana . II. Mantovan, Janaina . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.

CDU 66

JOÃO OTÁVIO FERRARO KISHIMA

**HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS SUPERABSORVENTES:  
PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
POTENCIAL DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

---

Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. André Luiz Martinez de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Dra. Natália de Camargo Lima Beluci  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2024.

KISHIMA, João Otávio Ferraro. **HIDROGÉIS BIODEGRADÁVEIS SUPERABSORVENTES: PROCESSO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**: 2024. 93 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

## RESUMO

Os indícios das mudanças climáticas e dos impactos relacionados ao uso extensivo de materiais sintéticos não biodegradáveis são cada vez mais evidentes. Os seus prejuízos vão além da destruição da fauna e flora, incluindo também a inutilização, quase permanente, de recursos hídricos e terrestres, bem como o aumento da insegurança alimentar. Sabendo disso, a busca por soluções para esses problemas se mostra de extrema urgência. Biopolímeros, são materiais poliméricos de fonte renovável, que apresentam grande aplicabilidade para a produção de hidrogéis, materiais poliméricos tridimensionalmente reticulados, com elevada capacidade de absorção de água. A extrusão reativa é uma tecnologia que pode ser empregada para a obtenção de novos materiais e misturas poliméricas, usando processos que ocorrem na ausência de solventes e efluentes, geralmente em etapa única, e em um curto espaço de tempo. O estudo teve como objetivo, produzir e caracterizar hidrogéis biodegradáveis superabsorventes para uso na agricultura a partir das misturas de diferentes biopolímeros (amido, gelatina, celulose, e goma xantana) e glicerol como plastificante, empregando-se o processo de extrusão reativa em etapa única e ácido cítrico como agente reticulante. Foram obtidos hidrogéis no formato de pellets, com a capacidade de absorver entre 187% a 492% o seu peso em água. O processo de extrusão reativa foi capaz de induzir novas ligações, ésteres e amidas, evidenciadas pelas bandas características na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O uso do ácido cítrico como agente reticulante se mostrou eficiente, e o maior teor de ácido cítrico (3%) levou à obtenção de amostras com maior grau de intumescimento, além disso a porosidade da sua estrutura interna parece ter favorecido o maior intumescimento. Nos ensaios preliminares de aplicação, verificou-se que quando a formulação com maior teor de ácido cítrico foi empregada, a concentração de 5% do hidrogel em solo aumentou significativamente a capacidade de retenção de água do solo e resultou na maior taxa de germinação das sementes de milho testadas. O processo de extrusão se mostrou eficiente na obtenção de hidrogéis biodegradáveis, com as vantagens de ser um processo escalonável e ambientalmente amigável.

**Palavras-chave:** Biopolímeros hidrofílicos; Extrusão reativa; Déficit hídrico.

KISHIMA, João Otávio Ferraro. **BIODEGRADABLE SUPERABSORBENT HYDROGELS: PRODUCTION PROCESS, CHARACTERIZATION AND POTENTIAL APPLICATION IN AGRICULTURE**: 2024. 93 p. Thesis (Master's Degree in Biotechnology) – State University of Londrina, Londrina, 2024.

## **ABSTRACT**

The signs of climate change and the impacts related to the extensive use of non-biodegradable synthetic materials are increasingly evident. Their damage goes beyond the destruction of fauna and flora and includes almost permanent destruction of water and land resources and increased food insecurity. Knowing this, the search for solutions to these problems is extremely urgent. Biopolymers are polymeric materials from renewable sources that have great applicability for the production of hydrogels, which are three-dimensionally cross-linked polymeric materials with high water absorption capacity. Reactive extrusion is a technology that can be used to obtain new polymeric materials and mixtures using processes that occur in the absence of solvents and effluents, usually in a single step and in a short time. This study aimed to produce and characterize superabsorbent biodegradable hydrogels for agricultural use from mixtures of different biopolymers (starch, gelatin, cellulose and xanthan gum) and glycerol as a plasticizer using a single-stage reactive extrusion process and citric acid as a crosslinking agent. Hydrogels in the form of pellets were obtained, with the capacity to absorb between 187% and 492% of their weight in water. The reactive extrusion process was able to induce new bonds, esters, and amides, as evidenced by the characteristic bands in Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The use of citric acid as a crosslinking agent proved to be efficient, and the higher content of citric acid (3%) resulted in samples with a higher degree of swelling, and the porosity of its internal structure favored greater swelling. In the preliminary application tests, it was found that when the formulation with the highest citric acid content was used, the 5% concentration of the hydrogel in soil significantly increased the field capacity and resulted in the highest germination rate of the maize seeds tested. The extrusion process proved to be efficient in obtaining biodegradable hydrogels, with the advantages of being scalable and environmentally friendly.

**Key-words:** Hydrophilic biopolymers; Reactive extrusion; Water stress.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Hidrogéis: definição e classificação .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Hidrogéis na agricultura .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Matrizes biopoliméricas de fonte renovável .....</b>	<b>12</b>
2.3.1 Celulose.....	12
2.3.2 Amido.....	16
2.3.3 Goma Xantana .....	19
2.3.4 Gelatina .....	23
<b>2.4 Processo de produção de hidrogéis via extrusão reativa .....</b>	<b>27</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>31</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>32</b>
4.2.1 Produção de hidrogéis por extrusão reativa .....	32
4.2.2 Caracterização dos hidrogéis .....	33
4.2.2.1 Grau de intumescimento (GI) e Fração de gel (FG) e pH das amostras .....	33
4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) .....	34
4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4.2.2.4 Microtomografia computadorizada .....	35
4.2.2.5 Isotermas de sorção de umidade .....	35
4.2.2.6 Cinética de intumescimento.....	35
4.2.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	36
4.2.2.8 Capacidade de retenção de água do solo e taxa de germinação (TG) .....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1 Grau de intumescimento e fração de gel.....</b>	<b>38</b>
<b>5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) .....</b>	<b>43</b>
<b>5.3 Mecanismo de reação .....</b>	<b>46</b>
<b>5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>49</b>
<b>5.5 Microtomografia computadorizada .....</b>	<b>52</b>
<b>5.6 Isotermas de sorção de umidade.....</b>	<b>56</b>
<b>5.7 Cinética de intumescimento .....</b>	<b>58</b>
<b>5.8 Análise termogravimétrica (TGA e DTGA).....</b>	<b>63</b>
<b>5.9 Capacidade de retenção de água do solo e taxa de germinação (TG).....</b>	<b>65</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de produtos agrícolas no mundo. Apesar da elevada produção e tecnologia envolvida na agricultura nacional, perdas decorrentes de períodos de estiagem ainda são expressivas. Isto causa prejuízos significativos aos produtores, que indiretamente e de maneira induzida afetam negativamente diversos setores da economia (Seadpr, 2022).

Em contrapartida, atualmente, a utilização de hidrogéis superabsorventes na agricultura vem ganhando cada vez mais importância como uma solução tecnológica em resposta a este problema. Esta técnica apresenta características como grande capacidade de retenção de água e liberação gradativa dessa água no solo seco, mantendo a umidade do solo por períodos relativamente longos. Além disso, a presença dos hidrogéis aumentam a porosidade do solo, aumentando o suprimento de oxigênio para o crescimento das plantas (Kaur *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

Hidrogéis são definidos por uma rede tridimensional de polímeros reticulados através ligações cruzadas, que apresentam uma elevada capacidade de absorção de água ou de outros componentes de interesse sem a dissolução do próprio material (Mahinroosta *et al.*, 2018). Podem ser classificados em relação a diferentes aspectos, dentre os quais, a sua origem, sendo sintéticos, naturais ou híbridos. A aplicação de polímeros sintéticos permite um maior tempo de uso e, no geral, estes apresentam uma maior capacidade de absorção e retenção de água. Porém, a aplicação de biopolímeros, como polissacarídeos e proteínas trazem importantes vantagens em termos da segurança ambiental (Klein; Poverenov, 2020).

A celulose é um homopolímero linear de moléculas de glicose, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, de segmento repetitivo do seu dímero, a celobiose. Possui hidroxilas livres em sua estrutura, permitindo interações, por meio de ligações de hidrogênio, inter e intramoleculares, formando ligações tridimensionais em rede, tornando esse biopolímero muito pouco solúvel em água. Além do mais, as hidroxilas presentes em superfície possibilitam reações de derivatização, as quais aumentam a hidrofilicidade e favorecem a formação de ligações cruzadas (Heinze, 2015; Kumar Gupta *et al.*, 2019).

Genericamente, o amido é um homopolímero não linear de moléculas

de glicose, composto por uma cadeia de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. Os resíduos de glicose são unidos por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas na amilose, que é essencialmente linear, e nas frações lineares da cadeia de amilopectina, ocorrem pontos de ramificação a cada 24 – 30 unidades de glicose, e nos pontos de ramificação as unidades de glicose são unidas por ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas (Bertoft, 2017).

Obtida pela fermentação de açúcares, na maior parte, por *Xanthomonas Campestris*, a goma xantana, na cadeia principal, como a celulose é composta por moléculas de glicose, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. A cadeia lateral conectada à cadeia principal no C (3) por ligações  $\alpha$ -1,3-glicosídicas consiste em um trissacarídeo aniônico contendo um resíduo de ácido glucurônico entre 2 unidades de manose. Bem como os outros polissacarídeos, é prontamente apta a formar novas ligações covalentes devido ao caráter de seus grupamentos. Além disso, considerando o caráter aniônico, interações eletrostáticas podem ocorrer com outros polímeros carregados, como as proteínas, incluindo a gelatina (Habibi; Khosravidarani, 2017; Patel *et al.*, 2020).

A gelatina é uma proteína obtida pela hidrólise parcial do colágeno isolado a partir de pele, ossos ou tecido conjuntivo de bovinos e suínos, e exceto pela ausência composicional da cisteína e do triptofano, é uma proteína heterogênea composta pelos 18 aminoácidos primários restantes. Apesar da sequência das moléculas de aminoácidos variar dependendo da origem, idade do animal, processamento, dentre outros, de modo geral, a gelatina é representada como (GliPro-R)<sub>n</sub>, contendo unidades repetitivas de glicina (Gli), prolina (Pro) ou hidroxiprolina e alanina. A gelatina intrinsecamente é capaz de formar gel, além da grande capacidade de absorção de água. Todavia, sofre pela baixa estabilidade termomecânica, o que é facilmente contornado através da sua combinação com outros materiais, formando blendas poliméricas e compósitos (Ahmed, 2017; Skopinska-Wisniewska; Tuszynska; Olewnik-Kruszkowska, 2021).

Considerando-se a elevada disponibilidade de celulose contida nos resíduos gerados pela agroindústria, que geralmente são indevidamente aproveitados, o baixo custo e a alta de disponibilidade do amido de milho. Além das excelentes propriedades da goma xantana e a capacidade de formação de gel da gelatina. Uma alternativa para se agregar valor estes produtos, através do desenvolvimento de novos materiais sob o ponto de vista biotecnológico, é a utilização

conjunta desses biopolímeros para a produção de hidrogéis superabsorventes a serem empregados na agricultura com o intuito de mitigar os problemas resultantes da estiagem de maneira sustentável.

Entretanto, ambos os polissacarídeos em sua forma natural não são capazes de formar ligações cruzadas em rede, necessitando de agentes reticulantes, moléculas de peso molecular reduzido e que possuem ao menos dois grupos funcionais reativos capazes de reagir com os polímeros em questão (Varghese *et al.*, 2019). O glutaraldeído é um aldeído orgânico bifuncional que, apesar da sua toxicidade, ainda é um dos agentes reticulantes mais utilizados na produção de polímeros reticulados, em função da sua efetividade na estabilização, fácil acesso e baixo custo (Andreas *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2022). Entretanto, em convergência com a sustentabilidade, a utilização de reticulantes de fonte renovável, biodegradáveis e não tóxicos, como o ácido cítrico, vem ganhando cada vez mais interesse da comunidade científica (Sharma; Sharma; Saini, 2017).

Levando em conta a riqueza de hidroxilas, a similaridade estrutural e a compatibilidade dos biopolímeros, a funcionalização e a reticulação podem ser realizadas sob as mesmas condições e em etapa única, pela reação de esterificação e formação de amida entre os grupamentos químicos dos biopolímeros (Nordin *et al.*, 2018). Para tanto, a síntese via extrusão reativa configura-se como uma alternativa tecnológica às metodologias convencionais, como a síntese a partir de monômeros, devido a rapidez e eficiência do processo ao submeter os materiais a uma energia térmica e mecânica combinada (Cagnin *et al.*, 2020; Simões *et al.*, 2020).

Por fim, o crescimento populacional segue proporcional à demanda pela maior produção de alimentos e, perdas na produtividade agrícola decorrentes de condições climáticas desfavoráveis, em especial a estiagem, passam a impactar a sociedade cada vez mais. Dessa forma, a busca por soluções tecnológicas efetivas, por meio do emprego de matérias-primas e processos que resultem em pouca geração de efluentes e resíduos se torna cada vez mais premente. Neste sentido, este estudo pretende contribuir através da produção, caracterização e aplicação na agricultura de hidrogéis biodegradáveis superabsorventes de água e partir de misturas de amido, celulose, gelatina e goma xantana, tendo o ácido cítrico como agente reticulante, empregando-se a extrusão reativa em etapa única para a obtenção destes materiais.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

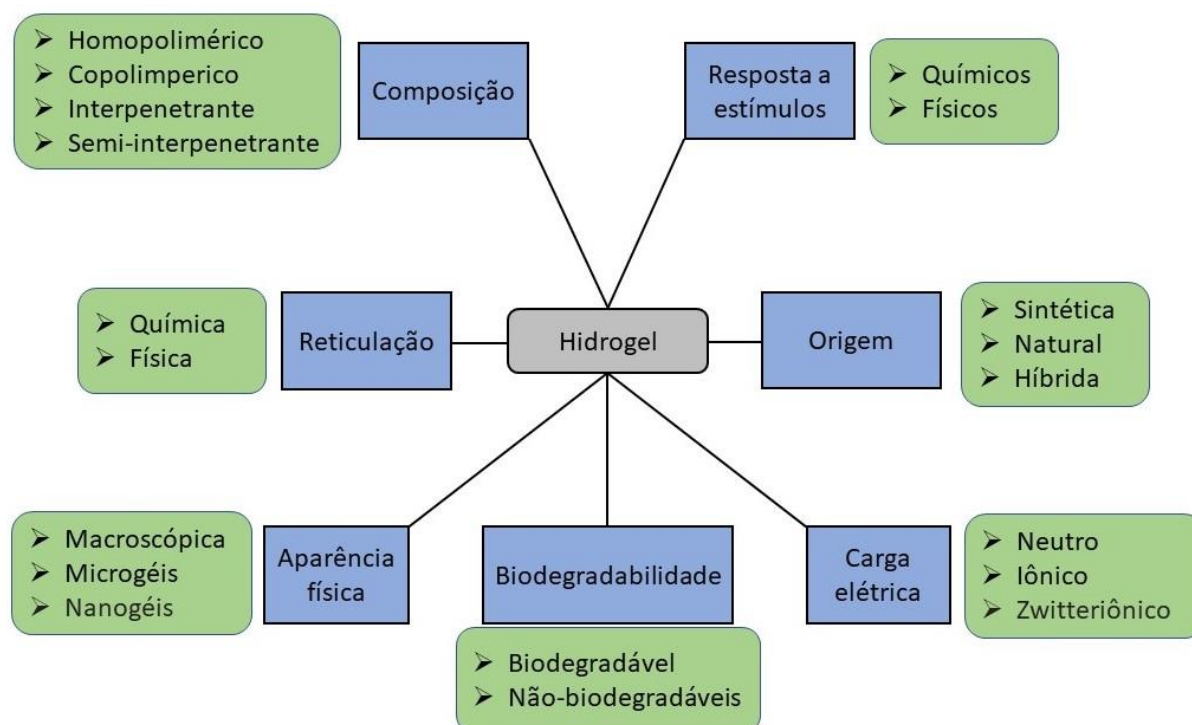
### 2.1 HIDROGÉIS: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Hidrogéis são definidos como materiais constituídos por uma rede tridimensional de polímeros reticulados por ligações cruzadas, que possuem uma elevada capacidade de absorção de água ou de outros fluídos, de 10% até 100% de seu peso seco ou volume, sem se dissolver. Os hidrogéis considerados superabsorventes são aqueles com a capacidade de absorver o componente de interesse (água, por exemplo) em sua estrutura em mais de 100% de seu peso seco ou volume (Ahmad *et al.*, 2022; Batista *et al.*, 2019; Batista *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2024).

Quando em contato com água na sua forma desidratada, ocorre a sua absorção nos interstícios da matriz polimérica, formando uma estrutura tridimensional devido a presença de grupamentos funcionais hidrofílicos, tais como aminas ( $-NH_2$ ), hidroxilas ( $-OH$ ), carboxilas ( $-COOH$ ), sulfônicos ( $-SO_3H$ ). Há o intumescimento do hidrogel devido a hidratação dos grupamentos polares e a exposição dos grupamentos hidrofóbicos, formando um sistema de duas fases, líquida e sólida, que apresenta propriedades viscoelásticas (Kabir *et al.*, 2018; Parhi, 2017).

Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com: origem da matriz polimérica, composição polimérica, biodegradabilidade, tipo de reticulação, carga elétrica, aparência física e de acordo com a resposta a estímulos, como exemplificado pela Figura 1 (Ahmad *et al.*, 2022; Batista *et al.*, 2019; Qamruzzaman; Ahmed; Mondal, 2022).

**Figura 1** - Diferentes classificações dos hidrogéis.



Fonte: De autoria própria.

Dentre as classificações, a fonte ou origem dos polímeros constituintes do hidrogel podem ser: sintética, natural ou híbrida. Hidrogéis sintéticos são formados de polímeros sintéticos reticulados, os quais são obtidos pela polimerização, normalmente, via radical livre de monômeros ativados pela temperatura e/ou luz, tais como poli-hidroxietil metacrilato, poli-gliceril metacrilato, e poli-acrilamida. Este tipo de hidrogel é o mais produzido em função das suas excelentes propriedades químicas e mecânicas, baixo custo, e da elevada capacidade de absorção de água (Batista *et al.*, 2019; Madduma-Bandarage; Madihally, 2021).

Hidrogéis naturais são aqueles oriundos de polímeros naturais, como polissacarídeos (amido, proteínas e quitosana) e proteínas (colágeno, gelatina e lisozima). Apesar das desvantagens físico-químicas em relação aos hidrogéis de polímeros sintéticos, apresentam características que ampliam o seu espectro de aplicação, como a biodegradabilidade, biocompatibilidade, e a baixa toxicidade. Além disso, em função das suas estruturas hierárquicas, em geral apresentam uma boa resistência mecânica e estrutura porosa (Batista *et al.*, 2019; Karoyo; Wilson, 2021).

Desenvolvidos a partir da combinação de hidrogéis sintéticos e

naturais, geralmente obtidos pela incorporação de proteínas ou biopolímeros na rede polimérica sintética por polimerização ou conjugação, os hidrogéis híbridos têm sido amplamente produzidos devido à possibilidade da obtenção de hidrogéis com propriedades desejadas e únicas, pela formação, como exemplo, de blendas ou compósitos poliméricos (Palmese *et al.*, 2019; Karoyo; Wilson, 2021).

Sendo de origem sintética ou natural, a rede polimérica dos hidrogéis pode ser composta apenas de um único monômero específico, denominado de hidrogel homopolimérico. Hidrogéis copoliméricos compreendem um tipo de hidrogel nos quais dois ou mais tipos de monômeros compõem a matriz polimérica, onde ao menos um dos monômeros possui caráter hidrofílico. Na configuração da cadeia polimérica, o grupamento hidrofílico pode estar arranjado de diversas maneiras, de maneira randômica, em blocos ou alternada (Gyles *et al.*, 2017; Qamruzzaman; Ahmed; Mondal, 2022).

Os hidrogéis copoliméricos e homopoliméricos são compostos apenas de um único polímero. Já os hidrogéis de redes poliméricas interpenetrantes e hidrogéis de rede polimérica semi-interpenetrante são hidrogéis constituídos por dois ou mais polímeros. Os hidrogéis de rede poliméricas interpenetrantes são sintetizados na presença de um agente reticulante, na qual as cadeias poliméricas distintas encontram-se reticuladas de maneira independente. No caso da rede polimérica semi-interpenetrante, a síntese ocorre de maneira similar, entretanto, na ausência do agente reticulante, de modo a formar uma estrutura de polímeros mista, na qual a primeira matriz polimérica encontra-se reticulada e a outra está dispersa na matriz formada sem a formação de ligações químicas (Ahmed, 2015; Dragan, 2014; Maddumabandarage; Madihally, 2021).

Os hidrogéis podem ser biodegradáveis ou não-biodegradáveis. Hidrogéis originados de fontes naturais, como proteínas e polissacarídeos, geralmente são biodegradáveis. Todavia, nem todos os polímeros sintéticos utilizados na confecção de hidrogéis são não-biodegradáveis, dentre os quais se destacam a classe dos polianidridos, poliácido lático, entre outros (Ahmad *et al.*, 2022; Batista *et al.*, 2019).

Uma das características mais importantes dos hidrogéis em relação a estabilidade é o tipo de interação que as cadeias poliméricas estão submetidas, sendo por reticulação física ou química. Hidrogéis fisicamente reticulados, são hidrogéis nos quais a rede polimérica tridimensional é gerada a partir de interações fracas, como

ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, ligações iônicas e pelo emaranhamento das cadeias poliméricas, formando junções transitórias que podem ser revertidas pela alteração das condições do sistema em que ele se encontra, como pH, temperatura e a força iônica (Parhi, 2017; Pita-López *et al.*, 2021).

Por esse motivo, a escolha dos polímeros a serem utilizados na confecção dos hidrogéis fisicamente reticulados deve ser de extrema importância, uma vez que a interação intercadeia formada deve ser suficientemente forte para suportar grandes quantidades do fluido de interesse dentro de sua rede tridimensional, sem que a mesma seja rompida. Ainda que apresente uma relativa baixa estabilidade a variações no ambiente, esse tipo de reticulação apresenta vantagens como o baixo custo e baixa toxicidade, explicada pelo não emprego de agentes químicos reticulantes (Parhi, 2017; Pita-López *et al.*, 2021).

Hidrogéis formados através de reações químicas mediadas por agentes reticulantes que formam ligações covalentes entre as cadeias dos polímeros são denominados de hidrogéis quimicamente reticulados. Os agentes reticulantes são moléculas de baixa massa molecular, e que apresentam ao menos dois grupamentos funcionais reativos capazes de reagir com os grupamentos dos polímeros em questão, como os epóxidos e o glutaraldeído, que são reticulantes sintéticos, e o ácido cítrico e succínico, por exemplo, que são reticulantes naturais, oriundos de fontes renováveis (Li; Jia; Yin, 2021; Varghese *et al.*, 2020).

As ligações covalentes formadas entre as cadeias poliméricas conferem a este tipo de hidrogel uma maior estabilidade em relação aos fisicamente reticulados. Por esse motivo, mudanças nas condições do ambiente (pH, temperatura e força iônica) não causam a ruptura das junções tridimensionais, apenas influenciam no comportamento de intumescimento e na capacidade de absorção do composto alvo do hidrogel (Alavarse *et al.*, 2022).

Apesar da vantagem em termos de estabilidade dos hidrogéis quimicamente reticulados, ainda há um extenso uso dos reticulantes sintéticos, em função do baixo custo, e das suas boas propriedades mecânicas e químicas, entretanto, a não-biodegradabilidade e toxicidade têm limitado a sua aplicação nos últimos anos (Alavarse *et al.*, 2022).

Desse modo, o emprego de agentes reticulantes naturais combinados com o uso de biopolímeros vem ganhando destaque por contornar tais limitações e ampliar, ainda mais, a vasta gama de aplicações. Dentre eles, destaca-se o emprego

do ácido cítrico, uma molécula polifuncional (ácido tricarbóxico), que é capaz de reagir com polímeros ricos em hidroxilas (celulose e amido) via reação de esterificação, formando redes tridimensionais bem estruturadas e estáveis (Nordin *et al.*, 2018).

Do ponto de vista estrutural, os hidrogéis podem possuir caráter neutro ou iônico. Hidrogéis não iônicos ou neutros, são hidrogéis de natureza homopolimérica ou copolimérica os quais não possuem grupamentos carregados. Em contrapartida, a presença de grupos que apresentam carga ligados na estrutura monomérica dos polímeros constituintes define o hidrogel como iônico. Podem apresentar carga positiva (catiônicos), negativa (aniônicos) ou apresentar ambos os grupamentos em cada unidade repetitiva, resultando em uma carga líquida igual a zero (zwitteriônicos). Em suma, alterações no pH do meio de hidrogéis iônicos alteram significativamente a capacidade de absorção de água em relação aos hidrogéis neutros, sendo mais afetados pela variação na temperatura (Ahmad *et al.*, 2022; Ahmed, 2015; Liu *et al.*, 2022).

Os diferentes meios, modos de produção e composição que os hidrogéis podem apresentar, fazem com que alguns tipos de hidrogéis tenham alterações estruturais e/ou mecânicas em respostas a estímulos externos. Estímulos físicos (temperatura, luz, pressão, campo magnético, etc.) e/ou químicos (pH, força iônica, composição do solvente, etc.) podem afetar a capacidade de seu intumescimento e desintumescimento, ou até mesmo causar a transição de fase ou o colapso do hidrogel (Li *et al.*, 2022).

Por fim, os hidrogéis também podem ser definidos de acordo com sua aparência física ou conformação estrutural, a qual é derivada do modo de síntese e aplicação, sendo hidrogéis macroscópicos (filmes), microgéis (microesferas) ou nanogéis (nanopartículas) (Ahmed, 2015; Batista *et al.*, 2019; Li; Jia; Yin, 2021). Todavia, alguns autores substituem essa atribuição segundo a propriedade física, hidrogéis convencionais ou inteligentes (Karoyo; Wilson, 2021; Qamruzzaman; Ahmed; Mondal, 2022).

Em resumo, a diversidade de classificações que os hidrogéis possuem derivam do seu extenso ramo de aplicações. As diferentes vias de síntese e reagentes empregados conferem a este material diferentes propriedades mecânicas, químicas, de conformações estruturais e de durabilidade que permitem a sua aplicação desde baterias a áreas, como a biomédica e no setor agrícola.

## 2.2 HIDROGÉIS NA AGRICULTURA

As secas e as estiagens são definidas como fenômenos de baixo teor de água em determinada região. Podem ser causadas pelo baixo índice de pluviosidade ou pela intervenção humana inadequada no manejo de corpos hídricos e bacias hidrográficas (Inea, 2022). Dentre todos os setores produtivos, o setor agrícola é o mais impactado por tais fenômenos, nos quais a baixa disponibilidade de água e as elevadas temperaturas influenciam negativamente na qualidade e quantidade (Skrzypczak *et al.*, 2020).

Ainda que expostas a diversos fatores ambientais, a seca é considerada o estresse ambiental mais severo sofrido pelas plantas. Sob condições normais, os vegetais são compostos de 80 a 95% de água, que desempenha um papel vital quanto a questões moleculares, bioquímicas, morfológicas e ecológicas, as quais estão diretamente ligadas ao desenvolvimento, crescimento e metabolismo das plantas (Seleiman *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2024).

Em condições de ausência de água, o estresse hídrico leva a formação de espécies reativas de oxigênio, que resulta no aumento da peroxidação lipídica e do estresse oxidativo nas plantas, causando danos celulares e reduzindo os níveis de fotossíntese. De um modo geral, isto afeta negativamente as dinâmicas morfológicas (tamanho das folhas, altura das plantas, etc.), fisiológicas (fechamento dos estômatos, aumento da temperatura interna, etc.) e bioquímicas (redução do teor de clorofila e da eficiência fotoquímica, etc.) das plantas e, em casos extremos, leva a sua morte (Das *et al.*, 2021; Seleiman *et al.*, 2021).

Por ser o setor mais sensível a esses problemas, o meio agrícola é o maior consumidor de água doce, com cerca de 70% de toda demanda global (Oladosu *et al.*, 2019). Todavia, a relação entre o a quantidade de água empregada para tal fim e a efetividade no uso para irrigação das plantas é baixa, devido à falta de leis relacionadas ao desenvolvimento sustentável na agricultura (Skrzypczak *et al.*, 2020).

Apesar de uma vasta maioria das plantações crescerem se utilizando da chuva como fonte de água, há sistemas de produção que necessitam completa ou parcialmente da irrigação para o desenvolvimento saudável das plantações. Além do mais, por conta das mudanças climáticas e o crescimento populacional, é estimado que até o ano de 2050, a área de plantação irrigada deverá crescer quase o dobro ao ano em relação a área sustentada exclusivamente pela chuva (Oladosu *et al.*, 2022;

Rockström; Lannerstad; Falkenmark, 2007).

Atualmente, as mudanças climáticas constituem um dos principais problemas do mundo. O aumento sem precedentes da temperatura levou uma maior quantidade de ondas de calor, padrões irregulares de precipitação, resultando em maiores eventos de seca, que somados ao crescimento da demanda alimentícia devido ao crescimento populacional, resultou em um aumento no uso agrotóxicos e na exploração de recursos hídricos (Arora, 2019). Além disso, na agricultura, as fases consideradas mais importantes no desenvolvimento inicial das plantas de qualquer tipo são as fases de germinação e estabelecimento de mudas e o sucesso no crescimento está diretamente relacionada com a disponibilidade de água no solo (Abobatta, 2018).

Dado o exposto, a fim de minimizar perdas e, conseqüentemente, aumentar o rendimento da produção, faz se necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam a utilização da água da irrigação ou da chuva com maior eficiência, prevenindo a perda, retendo a água em solo e liberando gradativamente a água em condições de ausência (Grabowska-Polanowska *et al.*, 2021).

Os hidrogéis possuem elevada capacidade de retenção de água na sua rede de cadeias poliméricas hidrofílicas, o que afeta positivamente as propriedades físicas e estruturais do solo. Em condições osmóticas favoráveis, por difusão, os hidrogéis intumescidos possuem a capacidade de mitigar os problemas resultantes da seca. Além disso, aumentam a permeabilidade, infiltração, drenagem e aeração do solo (Grabowska-Polanowska *et al.*, 2021; Skrzypczak *et al.*, 2020).

Atuando como agentes retentores de água, os hidrogéis quando aplicados ao redor do sistema radicular das plantas e com a dosagem adequada, aumentam a capacidade de retenção de água do solo de 50 a 70%, evitando perdas por escoamento da água de superfície ou pela evaporação e reduzem a densidade aparente do solo em até 10% (Kaswala *et al.*, 2018).

Os hidrogéis podem ser aplicados em todos os tipos de plantações e solos, apresentando um maior benefício em culturas mais sensíveis ao estresse hídrico, as quais necessitam de uma maior quantidade de água. A taxa de aplicação, similarmente, depende das mesmas variáveis, sendo mais sensível em relação a textura do solo. Solos mais úmidos, como o solo argiloso, requerem uma menor quantidade dos hidrogéis, cerca de 2,5 kg por hectare aplicados a uma profundidade de 15 a 20 cm. Por ser menos úmido, o solo arenoso necessita de aproximadamente

o dobro dos hidrogéis em peso por hectare, além de uma aplicação menos profunda, em cerca de 10 cm (Kalhapure *et al.*, 2016).

Apesar de serem amplamente estudados pela sua elevada capacidade de absorção de água, os hidrogéis podem armazenar, junto com a água, nutrientes do solo. A rede tridimensional possui a capacidade de absorver e encapsular os nutrientes e liberá-los de maneira regulada por meio das transições de intumescimento e desintumescimento, evitando o uso excessivo de fertilizantes e minimizando problemas ambientais relacionados a perda de nutrientes (Oladosu *et al.*, 2022; Sim *et al.*, 2021).

O uso de pesticidas ou agrotóxicos são considerados como o meio mais efetivo e crucial na proteção e no aumento da produtividade das lavouras. Embora sejam eficazes ao conter pragas e doenças, devido ao seu extenso uso e modo de aplicação, uma grande porção acaba escapando ao ambiente, contaminando a fauna e a flora (Xu *et al.*, 2021).

Devido a sua versatilidade e propriedades físico-químicas únicas, os hidrogéis atuam como agentes carreadores de compostos ativos fornecendo uma liberação lenta e controlada. Desse modo, a partir de metodologias de microencapsulação ou incorporação na matriz polimérica, a liberação regulada dos pesticidas na superfície, no solo ou propriamente nas plantas, conferem vantagens como um intervalo mais longo de aplicação, redução de danos ambientais, de dosagem, toxicidade e, conseqüentemente, menores riscos à saúde humana (Tay *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2021).

Apesar da elevada aplicabilidade no campo da agricultura, a maioria dos hidrogéis produzidos para tais fins são de polímeros sintéticos não-biodegradáveis. Considerando as questões ambientais, os hidrogéis para aplicação em meio ambiente devem apresentar propriedades relacionadas a materiais sustentáveis, como a biodegradabilidade, não-toxicidade, estabilidade e baixo custo (Khushbu; Warkar; Kumar, 2019).

Sabendo disso, Khushbu, Warkar e Kumar (2019) sintetizaram um hidrogel de natureza degradável a partir de um derivado carboximetilado da goma de semente de tamarindo com acrilato de sódio reticulado com bis-acrilamida, produto este com a capacidade de aumentar a porosidade (7%), absorção (35%) e a capacidade de retenção de água do solo com aplicação de apenas 0,3% em peso ao solo. Além do mais, os experimentos mostraram que a quantidade de água retida no

solo foi proporcional à quantidade de hidrogel adicionada, aumentando em 11% a cada 0,1% de hidrogel adicionado.

Xiong *et al.* (2022) sintetizaram um hidrogel ionicamente reticulado com hidroxietilamido e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), que em solo, aumentou a capacidade de retenção de água em 64% e retardou a evaporação em 9,14%. Além disso, o hidrogel foi capaz de reter água com grandes quantidades de soluções salinas, sendo propício para restaurar terras salinas e/ou alcalinas.

Tanan *et al.* (2021) produziram um hidrogel a partir de uma mistura de amido de mandioca, borracha natural, poliácido acrílico e polialcool vinílico, revestido com cera contendo uréia, usada como fertilizante nitrogenado para a planta, com o intuito de aumentar a eficiência do uso de fertilizantes na agricultura. O hidrogel sintetizado apresentou uma capacidade de liberação lenta e controlada da uréia, com uma vida útil de mais de 30 dias, além de ser uma alternativa mais segura, e de baixo custo, em comparação à metodologia tradicional de aplicação da uréia.

A partir de goma de semente de tamarindo carboximetilada, Malik, Warkar e Saxena (2023), sintetizou um hidrogel quimicamente reticulado com bis-acrilamida. Em que, mostrou-se capaz de aumentar a capacidade de retenção de água do solo em 46,5%, o comprimento dos brotos (43%), porosidade do solo (14%), além de diminuir a densidade aparente em 8%.

Dado o exposto, a fim de se atender as propriedades desejadas para aplicação na agricultura, há um interesse crescente na utilização de polímeros de fontes renovável. Os biopolímeros, de natureza biodegradável e fonte renovável, podem ser utilizados para obtenção de hidrogéis para aplicação na agricultura, com destaque para polissacarídeos como celulose, amido e goma xantana, e proteínas, como a gelatina.

## **2.3 MATRIZES BIOPOLIMÉRICAS DE FONTE RENOVÁVEL**

### **2.3.1 Celulose**

A celulose é o material orgânico mais abundante no planeta, encontrada principalmente na parede celular das plantas, sendo o seu principal constituinte, desempenhando um papel de componente estrutural. A parede celular

compreende ao maior peso da planta, e em peso seco apresenta cerca de 40-50% de celulose, além de hemicelulose (15-30%) e lignina (5-25%). A celulose ainda pode ser sintetizada por bactérias, e neste caso ela é sintetizada pura, sem a presença de hemicelulose e lignina (Klemm *et al.*, 2005; Zeng; Himmel; Ding, 2017).

Composta majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina, a parede celular vegetal apresenta uma estrutura complexa e compacta. A celulose e a hemicelulose, através de ligações covalentes, estão vigorosamente associadas com a lignina, que atua como uma espécie de cimento. Além disso, devido aos seus grupamentos, ligações de hidrogênio e interações intermoleculares (Van der Waals) são formadas entre os compostos, aumentando a adesão entre a hemicelulose e a lignina, tornando a estrutura altamente recalcitrante (Singhvi; Gokhale, 2019; Yousuf; Pirozzi; Sannino, 2019).

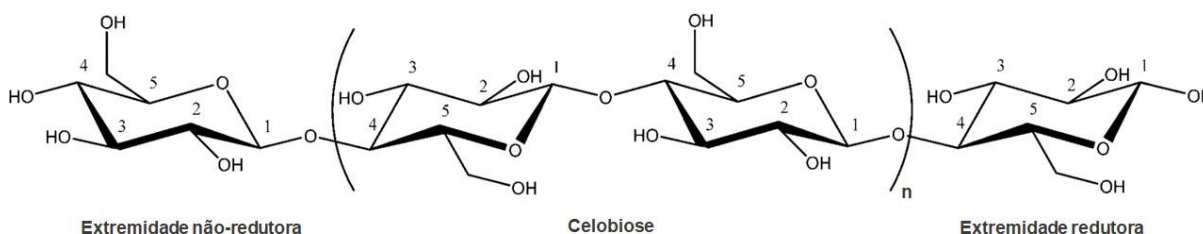
Todavia, em qualquer tipo de aplicação, a celulose precisa se encontrar na sua forma isolada. Para tanto, devido a estrutura densa e em elevada rigidez, diversos tratamentos ou a combinação deles devem ser empregados, ou seja, é necessário isolar a celulose através de processos químicos, físicos ou biológicos, além de remover a hemicelulose e a lignina (Beltrán-Ramírez *et al.*, 2019).

A principal fonte industrial de celulose é a madeira. A extração envolve processos convencionais que se utilizam de reagentes químicos clorados, como hipoclorito de sódio, que geram efluentes de toxidez elevada e demandam um grande volume de água nos processos. Resíduos agroindustriais, como os lignocelulósicos, apresentam-se como uma alternativa aos processos e matérias-primas tradicionais, contendo altos teores de celulose e menores teores de lignina, são materiais menos recalcitrantes, o que permite o emprego de menores quantidades de reagentes, e reagentes não-clorados, além de possibilitar a utilização de tratamentos físicos combinados (Beltrán-Ramírez *et al.*, 2019; Marim *et al.*, 2021).

Independente da origem e/ou forma de extração, a celulose de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é um homopolímero de elevada massa molecular, elevado grau de polimerização, linear e não ramificado, composto de moléculas de D-glicose, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Possui como segmento repetitivo, o dímero da glicose, a celobiose, e detém uma assimetria dimensional em relação ao eixo molecular nas porções terminais do polímero, uma extremidade é denominada de não redutora, por conter uma unidade de D-glicose com um grupo C4-OH, e em contrapartida, a extremidade redutora, que contém uma unidade hemiacetal, com o

grupo C1-OH como terminação, uma extremidade redutora, como ilustrado pela Figura 2 (Habibi; Lucia; Rojas, 2010; Kumar Gupta *et al.*, 2019).

**Figura 2** - Estrutura química da celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> composta de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β (1-4).



**Fonte:** Adaptado de Habibi, Lucia e Rojas (2010).

A estrutura química da celulose é invariável, independente da fonte ou método de extração. Já o comprimento da cadeia polimérica, o qual é expresso pela quantidade em número de constituintes (grau de polimerização,  $n$ ), é influenciada por essas variáveis. Na celulose nativa, o número de constituintes é de 1000-30000 (500- 15000 nm), entretanto, as celulosas obtidas por diferentes processos de extração apresentam valores menores no seu grau de polimerização, de 800-3000 (400-7500 nm), possivelmente resultante de hidrólise nas suas cadeias (Heinze, 2015; Klemm *et al.*, 2005).

A presença de hidroxilas na estrutura da celulose favorece interações inter e intramoleculares através de ligações de hidrogênio, formando regiões mais organizadas e densamente estruturadas, chamadas de regiões cristalinas, e regiões menos organizadas, as regiões amorfas. As regiões cristalinas são formadas por fibrilas de diversos tamanhos, conferindo ao polímero uma elevada resistência à tração e baixa solubilidade (Heinze, 2015; Moon *et al.*, 2011).

Nas cadeias de celulose, as diferentes orientações das ligações de hidrogênio podem formar diversos polimorfos, os quais são influenciados pela origem, método de extração ou tratamento, sendo denominados de celulose do tipo I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub> (Habibi; Lucia; Rojas, 2010; Holtzaple, 2003). Na natureza, as estruturas cristalinas produzidas por plantas e bactérias durante a biossíntese são conhecidas como celulose I, chamada de celulose nativa. Dentro da forma polimorfa natural, há dois subalomorfos coexistentes, de estrutura triclínica P1 ( $I\alpha$ ) e monoclínica P21 ( $I\beta$ ). Apesar de estar presente nas duas formas, a razão entre as estruturas  $I\alpha$  e  $I\beta$  varia de acordo com a origem, a celulose  $I\alpha$  é mais comum nas bactérias e algas, e a  $I\beta$  é mais

encontrada nas paredes celulares de plantas (Klemm *et al.*, 2005; Li; Lin; Davenport, 2011).

Os polimorfos da celulose são interconversíveis através de tratamentos químicos e ou físicos específicos. Cada polimorfo, por deter de um arranjo distinto ordenado nas três dimensões, apresenta propriedades físico-químicas distintas. A celulose tipo II apresentam estrutura monoclinica, e é o polimorfo termodinamicamente mais estável, uma vez que nessa forma, as moléculas encontram-se mais densamente empacotadas e fortemente ligadas. A celulose II pode ser obtida a partir da celulose I por dois processos químicos: regeneração química e mercerização. sendo utilizada na fabricação de papeis e produtos têxteis (Heinze, 2015; Holtzapfle, 2003; Klemm *et al.*, 2005).

Na celulose em sua forma nativa, com estrutura em cadeira, as hidroxilas compõem majoritariamente a posição equatorial, conformação mais estável dos anéis; ao contrário, na posição axial, as hidroxilas se encontram mais próximas aos átomos de hidrogênio, tornando a estrutura energeticamente instável, devido ao efeito estérico resultante da maior sobreposição das nuvens eletrônicas (Holtzapfle, 2003).

A riqueza dos grupamentos hidroxila (-OH) na estrutura da celulose, além de interações com moléculas vizinhas, possibilita a ligação da celulose com a água, além de retê-la em sua estrutura. Todavia, a celulose *in natura* não possui uma elevada capacidade de retenção de água, pois as ligações entre as cadeias do polímero são elevadas, em especial nas regiões cristalinas (Chami Khazraj; Robert, 2013).

A celulose pode formar hidrogéis a partir da reticulação física e química. Através da reticulação física, os numerosos grupamentos hidroxilas podem formar uma rede polimérica em três dimensões através das ligações de hidrogênio, entretanto, o hidrogel formado não apresenta boas propriedades mecânicas e de retenção de água (Kabir *et al.*, 2018).

O uso de agentes reticulantes para a obtenção de hidrogéis por reticulação química leva à obtenção de hidrogéis com melhores propriedades mecânicas e de retenção de água. O ácido cítrico, que é um ácido tricarbóxico, vem sendo amplamente utilizado na reticulação química da celulose, levando ao aumento da capacidade de intumescimento e a estabilidade térmica dos materiais obtidos. Além disso, após a reação de esterificação do ácido carboxílico polifuncional com duas

cadeias distintas de celulose, a existência de um grupamento carboxílico extra, de caráter hidrofílico, auxilia na capacidade de retenção de água do produto (Das *et al.*, 2021; Demitri *et al.*, 2008; Kabir *et al.*, 2018; Zainal *et al.*, 2021).

Assim, o desenvolvimento de blendas com diferentes polímeros é uma estratégia extremamente atrativa e vantajosa para se obter materiais com novas propriedades estruturais. Ainda mais, quando combinada com polímeros naturais de baixo custo, extrema abundância e de estrutura similar, como o amido, permitindo metodologias de processamento mais brandas (Chang; Zhang, 2011; Pereira *et al.*, 2023).

### 2.3.2 Amido

O amido é segundo composto de ocorrência natural mais abundante no mundo (somente atrás da celulose), sendo uma importante fonte de energia para alimentação do ser humano. Este composto é a principal forma de armazenamento energético das plantas, sendo o componente majoritário em grãos de cereais, leguminosas, tubérculos e raízes tuberosas (Ai; Jane, 2017; Robyt, 2008).

O amido é tido como o material de fonte renovável de maior importância industrial, devido a sua elevada produção e disponibilidade, fácil isolamento em alta pureza, baixo custo, fácil solubilização, hidrólise enzimática e modificação química (Robyt, 2008).

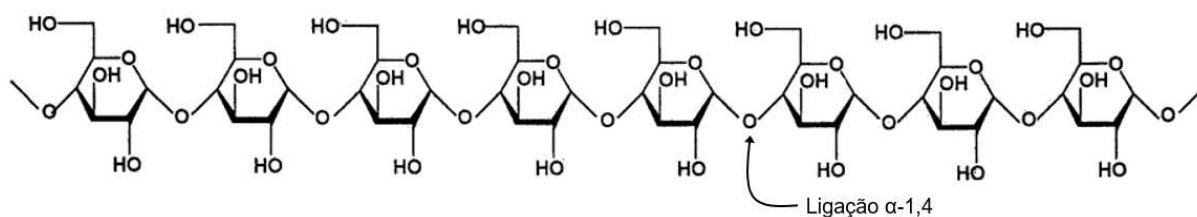
A biossíntese do amido é iniciada no hilo, o centro orgânico, e as cadeias de amido são formadas e alongadas em direção a periferia do grânulo através da polimerização da glicose. Os grânulos formados variam na morfologia (oval, ogival ou alongado a plano, lenticular ou poliédrico), no tamanho (nanômetros a mais de 100 micrômetros), e na distribuição de tamanho da partícula (unimodal, bimodal e trimodal) em função das diferentes origens botânicas (Ai; Jane, 2017; Bertoft, 2017). De natureza semicristalina, quando observados por um microscópio de luz polarizada, os grânulos de amido nativo exibem birrefringência, que aparece como uma cruz de Malta característica, oriunda do arranjo radial das cadeias (Jane, 2003).

Estruturalmente, os grânulos de amido, na sua maior parte, são compostos majoritariamente de apenas dois tipos de homopolissacarídeo de glicose, a amilose e a amilopectina, que variam em proporção em função da origem botânica do amido. Espécies não modificadas, de um modo geral, apresentam uma razão de

1:3 entre amilose e amilopectina, porém, podem variar de 17 a 70% em amilose, correspondendo a 83 a 30% em amilopectina. Amidos modificados geneticamente com elevados teores de amilopectina, ou 100% de amilopectina são denominados de amidos cerosos, e amidos com elevado teor de amilose (>70%) também podem ser obtidos por modificação genética (Robyt, 2008).

A amilose é formada por resíduos de D-glicose unidos por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas, sendo essencialmente linear (Figura 3). Possui um grau de polimerização extremamente diverso, variando de centenas a milhares de unidades de glicose (Ai; Jane, 2017; Denardin; Silva, 2009).

**Figura 3** - Estrutura química da amilose composta de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1-4.



**Fonte:** Adaptado de Robyt (2008).

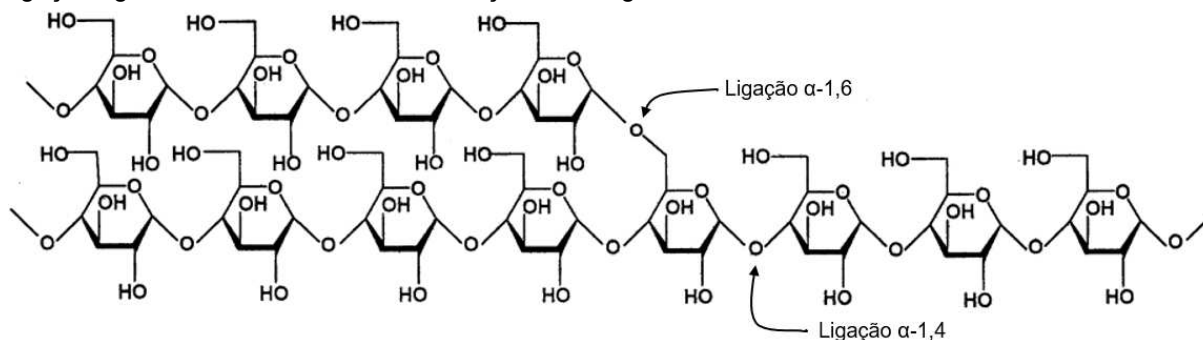
As cadeias de amido formadas por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas conferem ao amido uma estrutura helicoidal. Para atingir um estado energético menor, duas cadeias lineares adjacentes de amilose tendem a formar uma dupla hélice, contendo a proporção hidrofílica na parte exterior, enquanto a parte hidrofóbica no interior, em um meio aquoso, o que forma dois polimorfos de padrões de difrações de raios-x diferentes, A e B-amilose. Estão empacotados em uma estrutura hexagonal de seis duplas hélices, contendo cerca de 36 moléculas de água por unidade (Jane, 2003; Khatami; Barber; De Haan, 2021).

Em contrapartida, a estrutura helicoidal somente forma uma estrutura lamelar cristalina (V-amilose) na presença de compostos não aquosos, formando complexos com o iodo, dimetilsulfóxido, álcoois e ácidos graxos. Hélices simples de 6,7 e 8 unidades de glicose podem ser formados para acomodar o diâmetro das moléculas do agente complexante de acordo com o tamanho (Jane, 2003; Khatami; Barber; De Haan, 2021).

A amilopectina é o componente majoritário no amido, apresenta elevada massa molecular (105 – 106 Da), é um polímero altamente ramificado com grau de polimerização maior que a amilose (0,7 a 26,5 x 10<sup>3</sup> unidades de glicose). A

amilopectina é composta de resíduos de glicose unidas por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas nas frações lineares, que são conectadas a ramificações por ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas, como ilustrado pela Figura 4 (Jane, 2003; Pérez; Bertoft, 2010).

**Figura 4** - Estrutura química da amilopectina composta de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1-4, com ramificações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas.



**Fonte:** Adaptado de Robyt, (2008).

Assim como a celulose, o amido nativo se organiza em uma estrutura semicristalina, com graus de cristalinidade variando entre 15 e 45%. As regiões cristalinas são caracterizadas pelas estruturas em duplas hélices, enquanto as regiões amorfas são caracterizadas pelos pontos de ramificação da amilopectina. Desse modo, em função do modo de crescimento dos grânulos do polímero, há uma intercalação entre porções ordenadas e desordenadas (Denardin; Silva, 2009).

Na presença de água e temperatura adequada, os grânulos de amido perderão a cristalinidade, de modo irreversível, pelo rompimento das estruturas em dupla hélice e das ligações de hidrogênio que mantém a organização granular nativa, o que se reflete pelo desaparecimento da birrefringência. A faixa de temperatura em que ocorre o processo é conhecida como temperatura de gelatinização. A temperatura da transformação é uma propriedade variável de acordo com cada espécie botânica, uma vez que a presença de maiores cadeias ramificadas de amilopectina tende a formar estruturas mais cristalinas, que normalmente aumentam a temperatura de gelatinização (Al; Jane, 2017).

Caso o amido gelatinizado continue sendo aquecido em excesso de água e sob agitação constante, os grânulos continuarão intumescendo e ocorrerá a lixiviação da amilose, se dispersando em solução e aumentando a viscosidade. A temperatura em que o fenômeno acontece, é denominada de temperatura de pasta. Em temperaturas baixas, a viscosidade aumenta e a energia de ligação diminui,

aumentando a intensidade das ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose lixiviada, favorecendo a formação de um gel. Após um resfriamento por um longo período, há uma maior tendência da formação dos cristalitos de duplas hélices, diminuindo a capacidade de retenção de água do sistema e expulsando a água da rede macromolecular. A transição é conhecida como retrogradação e a perda de água como sinérese (Al; Jane, 2017).

Desse modo, em função da sua elevada disponibilidade, baixo custo, riqueza de hidroxilas que favorecem a formação de uma rede polimérica tridimensional, fácil modificação e, principalmente, pelas transformações físicas que permitem a reorganização estrutural em uma rede polimérica, hidrogéis à base de amido têm sido muito estudados (Chen *et al.*, 2023; Gou; Ye; Zhao, 2023; Jalal; Kiran, 2023 Manuel; Jennifer, 2023; Motamedi; Safari; Salimi, 2023; Qamruzzaman; Ahmed; Mondal, 2022; Santos *et al.*, 2023; Tiamwong *et al.*, 2023).

### 2.3.3 Goma Xantana

*Xanthomonas Campestris* é uma bactéria fitopatogênica da família da *Pseudomonaceae*. Contamina uma grande variedade de plantas, inclusive espécies crucíferas, de elevado interesse econômico. Quando infectada, a planta apresenta sintomas diversos, sendo o mais comum, lesões amareladas em forma de V, que podem levar a morte, enquanto a bactéria produz um exopolissacarídeo como forma de proteção contra a dessecação e ataques de outros microrganismos, a goma xantana (Luvielmo; Scamparini, 2009).

A goma xantana é amplamente utilizada no setor alimentício, no farmacêutico, de cosméticos, dentre outros. Este polímero apresenta elevado interesse industrial em função das suas excelentes propriedades, que incluem alta solubilidade em água em ampla faixa de temperatura, e alta viscosidade, mesmo em concentrações baixas. Além do mais, possui ação emulsificante e estabilizante de suspensão; baixo teor calórico, uma vez que não é digerível pelo trato intestinal; natureza pseudoplástica; resistência a larga faixa de pH e temperatura (Urlacher; Noble, 1997).

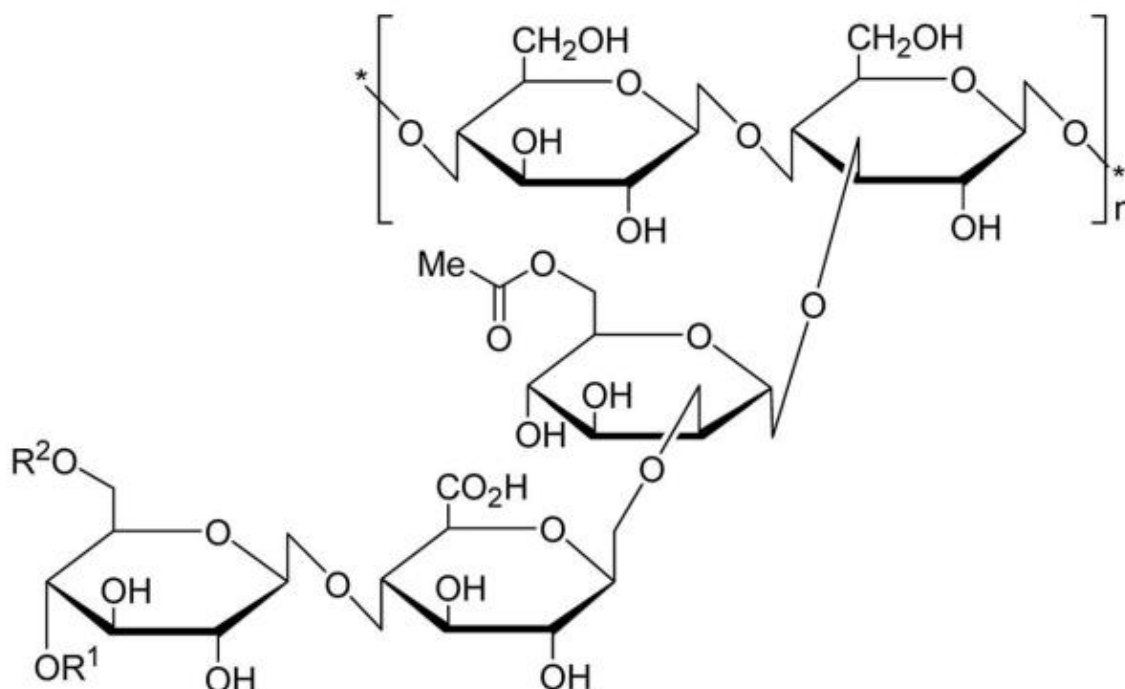
A sua produção industrial envolve três principais etapas: o preparo do microrganismo e do inóculo, preparo do meio, e a fermentação. É realizada por diversas espécies de *Xanthomonas*, como *X. arboricola*, *X. axonopodis*, *X. campestris*,

*X. citri* entre outras. A goma xantana é considerada pela *Food and Drug Administration* (FDA), agência norte-americana que regula a produção de alimentos e medicamentos, um aditivo alimentar seguro (GRAS – *generally recognized as safe*) (Chaturvedi; Kulshrestha, 2021).

Quimicamente, a goma xantana ( $C_{35}H_{49}O_{29}$ )<sub>n</sub> consiste em uma cadeia principal linear de resíduos de D-glicose, unidos por ligações β-1,4-glicosídicas, com uma cadeia lateral trissacarídica, carregada negativamente contendo um resíduo de ácido glucurônico entre 2 unidades de manose no C (3), conectadas por ligações α-1,3-glicosídicas, de cada resíduo alternado de glicose na cadeia principal, como ilustrado pela Figura 5 (Habibi; Khosravi-Darani, 2017; Patel *et al.*, 2020; Urlacher; Noble, 1997).

A manose terminal é unida ao ácido glucurônico via ligações β-1,4-glicosídicas, o qual é associada a outra manose ligada a cadeia principal por ligações α-1,2-glicosídicas. Na ramificação, a manose da porção terminal é parcialmente ligada (aproximadamente 50%) a um resíduo de piruvato nas posições O(4) e O(6) por uma ligação cetálica, enquanto a manose próxima a cadeia principal, tipicamente, é acetilada no C(6) em um teor de 60-70%. O teor de substituição dos grupamentos acetato e piruvato são influenciados pela cepa utilizada, condições operacionais, e de cultivo (Habibi; Khosravi-Darani, 2017; Patel *et al.*, 2020; Urlacher; Noble, 1997).

**Figura 5** - Estrutura química da goma xantana composta de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1-4 na cadeia principal e o trissacarídeo ramificado no C(3).



Fonte: Adaptado de Patel *et al.* (2020).

Em solução aquosa e sem nenhum tratamento térmico, a goma xantana apresenta uma conformação em hélice simples, estabilizada pela complexação com cátions bivalentes, como o  $Ca^{2+}$ , com os resíduos desprotonados de piruvato e O-acetil, levando a uma reticulação intramolecular e contração da cadeia. A estrutura molecular é alterada por desnaturação, causando uma desorientação das subunidades monoméricas do polímero, que pode ser renaturada adotando uma nova conformação, em dupla hélice. As conformações no estado ordenado são estabilizadas por ligações de hidrogênio e desestabilizadas por repulsões eletrostáticas entre grupamentos carregados ao longo da cadeia lateral (Dário *et al.*, 2011; Petri, 2015).

Os estados de orientação de elevado grau de ordenação e aleatória, em solução aquosa, são controlados pela temperatura e a força iônica do meio. Sob condições de baixa força iônica e elevada temperatura, a estrutura molecular tende a ser mais flexível, em um estado mais desordenado. Em condições de baixa temperatura e alta força iônica, as cadeias poliméricas tendem a assumir conformações mais ordenadas, em simples ou dupla hélice (Dário *et al.*, 2011; Petri, 2015).

Além disso, o pH do meio também influencia na estrutura química da goma xantana. Por ser um polímero carregado, variações no pH levam a alterações na carga da molécula, com protonação e desprotonação, que afetam as associações moleculares. Em valores de pH superiores ou igual a 9, a xantana é gradualmente desacetilada, enquanto em valores de pH superiores a 4,5, a goma xantana atua como um poliânion, por desprotonação. Apesar de apresentar alta viscosidade e uniformidade em uma elevada faixa de pH, em valores de pH muito baixos (< 4,5), em função da repulsão eletrostática originada, há uma diminuição na viscosidade, no entanto, não significativa (Habibi; Khosravi-Darani, 2017).

Devido a associação tridimensional gerada pelas interações inter e intramoleculares e o alto peso molecular, a goma xantana exibe, intrinsecamente, elevada viscosidade. Todavia, apesar da sua elevada viscosidade em baixas concentrações, a goma xantana não forma um gel em nenhuma concentração em função das suas interações intermoleculares fracas (Patel *et al.*, 2020).

Para a formação de um hidrogel a base de xantana, é necessária a reticulação química ou física. A reticulação física é amplamente aplicada para este polímero em elevadas concentrações, em função dos diversos tipos de interações que podem ser formadas: ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e hidrofóbicas (Patel *et al.*, 2020).

Entretanto, como na maioria dos casos, hidrogéis fisicamente reticulados apresentam baixa resistência mecânica. A estrutura de ordem ramificada e polar favorece a modificação e a formação de redes tridimensionais, pela reação de esterificação entre os próprios grupamentos reativos presentes na molécula, somente por aquecimento, formando ligações ésteres entre as cadeias em uma conformação helicoidal. Apesar da possibilidade da formação de redes poliméricas tridimensionais na ausência de um agente reticulante, o emprego de moléculas polifuncionais pode aumentar o grau de reticulação e aprimorar as propriedades físico-químicas. A reticulação com ácido cítrico, produz um hidrogel poroso, homogêneo e com maior porcentagem de reticulação do que os hidrogéis obtidos na ausência do agente reticulante, entretanto, apresenta conformação desordenada (Bueno *et al.*, 2013; Patel *et al.*, 2020; Petri, 2015).

Considerando a impossibilidade de formação de gel de goma xantana sem o emprego de tratamentos físicos ou químicos, a complexação com outros materiais de fonte renovável, como a gelatina, também se apresenta como uma

alternativa viável. Adicionalmente, misturas de proteínas (gelatina) e polissacarídeos (goma xantana, amido, celulose), podem aprimorar as propriedades do material desejado. As interações entre ambos os polímeros são dominadas por uma mistura de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, devido a abundância de grupamentos OH- e NH<sub>2</sub>, na gelatina e na goma xantana, respectivamente (*Wang et al.*, 2016).

A utilização de misturas poliméricas para obtenção de novos hidrogéis é uma estratégia simples e viável para combinar as vantagens de diferentes materiais e também para melhorar as suas propriedades, que são determinadas pelo tipo de ligações estabelecidas entre os componentes, pela sua compatibilidade e pelas características da estrutura supramolecular em formação. *Hazirah et al.* (2016) e *Pereira et al.* (2023) relataram que a goma xantana pode ser usada como um agente de reticulação alternativo em matrizes biopoliméricas de celulose e gelatina, resultando em uma mistura compatível.

#### 2.3.4 Gelatina

O colágeno é uma proteína fibrosa de função estrutural, que exerce uma grande variedade de funções mecânicas nas células animais, sendo abundante especialmente nos mamíferos. No ser humano, corresponde a um terço de toda proteína, três quartos da pele seca e íntegra, a maior parte dos tendões e ligamentos, e a maior parte da matriz orgânica no osso e na dentina (*Fratzl, 1998; Shoulders; Raines, 2009*).

Derivada do colágeno, a gelatina é um dos ingredientes mais utilizados na indústria alimentícia, e é considerado um aditivo alimentar seguro (GRAS) pela FDA. É um ingrediente essencial em determinados alimentos industrializados, em função das suas propriedades físicas únicas, exercendo isoladamente a função de gelificante, emulsificante, aerador, espessante, estabilizante, e retentor de umidade. Também é muito utilizada no segmento de cosméticos, farmacêutico e médico (*Ahmed, 2017; Alipal et al.*, 2019).

A gelatina é obtida pela hidrólise parcial do colágeno a partir de subprodutos de fontes naturais, da pele, tecido conjuntivo e ossos de animais. Por sua abundância, a gelatina é majoritariamente extraída de fontes bovinas e suínas, e no geral, 29% e 23% das gelatinas vêm de couro e ossos bovinos, respectivamente, 46%

de pele suína, e cerca de 1,5% de peixes (Alipal *et al.*, 2019; Hassan *et al.*, 2021).

O colágeno é uma proteína altamente organizada na forma de fibrilas insolúveis em água. A hidrólise parcial da complexa estrutura do colágeno, via tratamento químico ou enzimático, torna o sistema mais despolimerizado e solúvel em água. Durante o processo de hidrólise, ocorre a abertura da tripla hélice do colágeno e a desorganização das fibrilas, com a ruptura das ligações de hidrogênio, intramoleculares, intermoleculares, e peptídicas na cadeia principal (Noor *et al.*, 2021; Poppe, 1997).

Industrialmente, o processamento de obtenção da gelatina consiste em três etapas: pré-tratamento, extração e recuperação, sendo que o pré-tratamento pode ser realizado em meio alcalino ou ácido. Dependendo do meio utilizado no pré-tratamento e da matéria prima, pode-se obter dois tipos de gelatinas (A e B). A gelatina do tipo A, extraída da pele de suínos, tem uma estrutura reticulada menos complexa, o processo permite condições ácidas mais amenas, o qual dificilmente afeta os grupamentos amida da glutamina e asparagina, resultando em um ponto isoelétrico variando entre 7 e 9. Em contrapartida, a gelatina tipo B extraída de bovinos sofre tratamento básico, que resulta na hidrólise da asparagina e glutamina, a aspartato e glutamato, respectivamente. A gelatina tipo B tem ponto isoelétrico menor, entre 4,5 a 6, 0 (Alipal *et al.*, 2019; Noor *et al.*, 2021; Poppe, 1997).

O pré-tratamento é essencial para as etapas sequenciais e a composição molecular final da gelatina. No tratamento ácido (tipo A), a matéria prima limpa, hidratada, e macerada, é submersa em uma solução ácida de natureza inorgânica, normalmente HCl (pH 1,5-3,0), a uma temperatura de 15 °C, durante 8 a 30 horas. As condições ideais das variáveis dependem da espessura e tamanho do material inicial (Alipal *et al.*, 2019; Haug; Draget, 2009; Poppe, 1997).

No tratamento alcalino (tipo B), usualmente é utilizado o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>, pH 12.0), todavia, uma gama de outros reagentes podem ser empregados. O material, previamente preparado, é submerso na solução alcalina, a uma temperatura inferior a 24 °C, sob agitação periódica, por no mínimo 20 dias, e até 6 meses (Haug; Draget, 2009; Poppe, 1997).

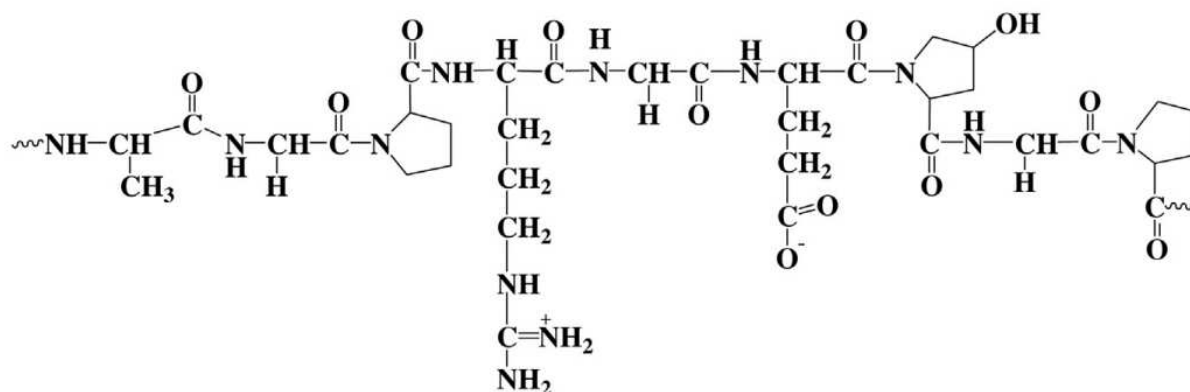
Em ambos os casos, após o tratamento, o extrato obtido é lavado e o pH corrigido em valores próximos ao da matéria-prima. Na extração, o processamento é igual para ambos os pré-tratamentos. Em caldeiras cobertas de água quente, o material pré-tratado sofre consecutivas extrações (3-5) com o aumento crescente da

temperatura após cada etapa de extração (50-100 °C). A gelatina líquida resultante é concentrada (20- 40%), esterilizada por aquecimento rápido a cerca de 140 °C por 4 segundos, e submetida a processos como filtração, deionização, e secagem (Alipal *et al.*, 2019; Haug; Draget, 2009; Poppe, 1997).

A gelatina obtida apresenta uma mistura de cadeias polipeptídicas de tamanhos e massas moleculares diferentes. Três diferentes tamanhos de fragmentos, estabilizados por ligações de hidrogênio são formados, chamados de cadeias  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ . A cadeia  $\alpha$  consiste em uma única cadeia polipeptídica de massa molecular média  $90 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . As cadeias  $\beta$  consistem em duas cadeias  $\alpha$  covalentemente reticuladas de massa molecular média  $180 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Similarmente, as cadeias  $\gamma$  consistem de três cadeias  $\alpha$  covalentemente reticuladas de massa molecular média de  $300 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  (Haug; Draget, 2009; Mariod; Adam, 2013).

A gelatina é uma mistura heterogênea de proteínas, que apresenta em sua composição 18 aminoácidos primários, ausentando-se apenas a cisteína e o triptofano. Como ilustrado pela Figura 6, a gelatina contém unidades repetitivas de glicina, prolina ou hidroxiprolina e alanina, os quais conferem a estrutura em tripla hélice, representada como (Gli-Pro-R) $_n$ . Apesar da generalização, a composição dos aminoácidos na cadeia varia muito, dependendo da origem, idade do animal, processamento, entre outros fatores. A glicina e a alanina compõem cerca de um terço do total de aminoácidos. Todavia, caso o meio utilizado no pré-tratamento seja alcalino, o teor de glicina tende a ser predominante em comparação ao de alanina, que se sobressai no processamento ácido. Além disso, um quarto dos resíduos são prolina ou hidroxiprolina (Ahmed, 2017; Djagny; Wang; Xu, 2001).

**Figura 6** - Estrutura química da cadeia polipeptídica da gelatina, destacando os resíduos de glicina, prolina, alanina e hidroxiprolina



Fonte: Adaptado de Deshmukh *et al.* (2017).

Solúvel em água, a gelatina quando submetida a temperaturas superiores à sua temperatura de fusão ( $> 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), apresenta as suas cadeias polipeptídicas em um estado aleatório desordenado. Durante o resfriamento, as moléculas assumem, parcialmente, um estado ordenado em tripla hélice pela formação de ligações cruzadas de natureza física. A reversão do estado desordenado para um de elevado grau de ordenação, em concentrações baixas, é comandado por interações intramoleculares pelo dobramento das cadeias simples. Em concentrações superiores, a formação da rede molecular é formada, majoritariamente, por interações intermoleculares (Gornall; Terentjev, 2008; Guo *et al.*, 2003).

Durante o processo de gelificação, as cadeias apresentam diferentes arranjos espaciais e interações, os quais são dependentes da concentração, temperatura e da energia necessária para a formação de determinada estrutura. Uma estrutura em fita dupla pode ser formada pela junção de duas cadeias  $\alpha$  ou por uma única cadeia  $\alpha$ , formando uma estrutura que se assemelha a estrutura em grampo do RNA. De modo similar, uma fita tripla pode ser formada por três cadeias  $\alpha$ , por duas cadeias  $\alpha$ , com uma delas formando uma alça e por uma única cadeia  $\alpha$  formando duas alças. A formação de estruturas alçadas requer mais energia para formação e somente são estáveis caso tenham cerca de o dobro de comprimento da estrutura sem alça (Duconseille *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2003).

Devido à complexidade e variedade conformacional e molecular, a estrutura da gelatina é estabilizada por diversas interações. De um modo geral, as ligações de hidrogênio estabilizam a estrutura em tripla hélice. Podem ocorrer de diversas formas, entre o grupamento  $-\text{CO}$  e um hidrogênio da glicina, entre grupos  $-\text{NH}_2$ , entre grupos  $-\text{CO}$  e  $-\text{OH}$  da hidroxiprolina, entre outros. As interações hidrofóbicas, possivelmente são a força motriz para o dobramento de proteínas, causando a agregação das cadeias. As interações eletrostáticas são altamente influenciadas pelo pH e pela presença de sais, afetando a estabilidade da rede tridimensional. Ligações covalentes são resultantes da reticulação química entre aminoácidos e podem ocorrer de maneira intramolecular, intermolecular, em extremidades e na tripla hélice com diversos resíduos de aminoácidos (Duconseille *et al.*, 2015).

A transição sol-gel, a transição de um sistema de maior liberdade (líquido) para um sistema agregado (sólido) quando o sistema atinge um ponto crítico

conhecido como ponto de gel, é um parâmetro importante nas diversas aplicações da gelatina, bem como a viscosidade e a força do gel. Tais propriedades são governadas por diversos parâmetros, como a massa molecular, distribuição de tamanho molecular, pH, concentração e temperatura (Ahmed, 2017).

A capacidade de formação de gel é a propriedade mais importante da gelatina. Dessa forma, a força do gel é um parâmetro de extrema importância nas suas diversas aplicações. O *bloom* é uma medida da dureza, consistência, firmeza e compressibilidade de um gel em uma temperatura desejada e é determinada pela força necessária para comprimir a superfície de um de um gel a uma concentração de 6,67% por um êmbolo com formato e tamanho específico de 4 mm, após o gel ter sido armazenado a exatamente 10 °C durante 18 horas (Ahmed, 2017; Alipal *et al.*, 2019; Haug; Draget, 2009).

Apesar da elevada capacidade de absorção de água, de 5 a 10 vezes o seu peso, materiais à base de gelatina são caracterizados por propriedades mecânicas ruins, instabilidade térmica, e tempo de degradação curto. Todavia, de maneira similar e conjunta aos outros polímeros, a gelatina pode ser modificada por métodos físicos e químicos, levando a reticulação do material, reduzindo tais desvantagens (Salahuddin *et al.*, 2021; Skopinska-Wisniewska; Tuszynska; Olewnik-Kruszkowska, 2021).

## **2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉIS VIA EXTRUSÃO REATIVA**

Hidrogéis podem ser produzidos por diversos métodos, gerando materiais com estruturas e propriedades diferentes. A estrutura final, a qual é diretamente relacionada com as propriedades, depende dos componentes iniciais e dos mecanismos envolvidos na formação da rede tridimensional. As cadeias poliméricas dos biopolímeros em questão podem ser reticulados por interações covalentes ou não-covalentes, envolvendo agentes reticulantes ou não (Klein; Poverenov, 2020).

Dependendo da estrutura e aplicação desejada, os hidrogéis podem ser formados através da reticulação física, química ou por radiação. A reticulação física consiste na formação de interações de grandeza não covalente (eletrostáticas, hidrogênio, hidrofóbicas etc.) sem a utilização de um agente reticulante. Na reticulação química, as cadeias poliméricas são reticuladas, formando ligações covalentes, por

meio de reações químicas. Nos hidrogéis reticulados por radiação, a energia ionizante gera radicais nas cadeias poliméricas que se recombina formando junções. Tipicamente, os métodos buscam a polimerização de monômeros hidrofílicos ou a funcionalização de polímeros já existentes (Ahmed, 2015; Gulrez; Al-AssaF; O, 2011;).

A maioria dos hidrogéis produzidos são de origem petroquímica a partir do ácido acrílico, acrilatos e acrilamida. O método mais versátil e comum utilizado para produção dos hidrogéis sintéticos é através da polimerização dos monômeros iniciada por radicais livres, induzidos fisicamente, com a reticulação simultânea pelo agente reticulante multifuncional (Ahmed, 2015).

Todavia, apesar de não necessitar de um aparato operacional de alto custo, o processo de produção demanda várias etapas, incluindo processos de lavagem para remoção de solvente, produtos secundários, entre outros (Ahmed, 2015). Por esses motivos, métodos alternativos vêm sendo explorados com a finalidade de reduzir o uso de água ou outros solventes, de maneira que permita o processamento químico dos biopolímeros em uma etapa única e de modo contínuo, tal como a extrusão reativa (Elsayed, 2019).

O uso da extrusão reativa não é um sistema recente e é amplamente utilizado para polimerização de monômeros e modificação química. A geometria única da extrusora permite que as reações químicas envolvendo os polímeros em questão, como um reator horizontal contínuo e sob elevada energia termomecânica, se concretizem na ausência de solvente, em etapa única e em um curto espaço de tempo (Marim *et al.*, 2023; Marim *et al.*, 2022; Pereira *et al.*, 2023; Vergnes; Berzin, 2006).

Na extrusão reativa, a capacidade do sistema homogeneizar, sintetizar e modificar polímeros, está relacionada com taxa de cisalhamento gerada, sob temperaturas consideráveis, pela rotação das roscas helicoidais dentro de um canal. Onde a largura do cilindro de aquecimento ( $H$ ), que comporta a rosca, é muito menor comparado com o diâmetro da rosca ( $D$ ), com uma relação  $H/D$  variando de 0,02 a 0,06. O comprimento da rosca em relação ao diâmetro da rosca ( $L/D$ ) normalmente varia de 15 a 60 (Li *et al.*, 2021).

Resumidamente, o processamento começa pela inserção dos materiais na zona de alimentação, que por gravidade, cai no cilindro contendo a rosca que transportará o polímero em direção à matriz de forma pré-definida. A rosca é dividida em zonas de acordo com a sua geometria, em relação à largura, distribuição e tamanho dos sulcos. Após a alimentação, o material é aquecido e transportado à

zona de compressão, onde há sulcos de menores tamanhos que forçam o material contra o cilindro de aquecimento. Na zona final, de compressão, os sulcos são os de menores tamanho, por conta da largura da rosca e ocorre homogeneização do produto que segue para matriz. De maneira similar, o cilindro de aquecimento possui zonas de aquecimento por resistência elétrica, o que permite ajustar a temperatura ideal de processamento de acordo com a matéria-prima (Beyer; Hopmann, 2017).

Na síntese polimérica, a configuração da extrusora pode influenciar no rendimento, massa molecular e distribuição da massa molecular do produto, devido à complexidade do processo, que envolve muitas variáveis operacionais não lineares e a interação entre eles. As condições locais de operação (tempo de extrusão, temperatura, velocidade da rosca) governam a evolução da reação química, podendo levar a alterações no tempo de retenção do material em função da alteração nas propriedades reológicas. Ademais, em nível molecular, fenômenos de difusão e de transporte de calor também podem influenciar o comportamento das reações (Cassagnau; Bounor-Legaré; Siyamak; Laycock; Luckman, 2020; Vergnes, 2019; Vergnes; Berzin, 2006).

Na modificação química/funcionalização a extrusão reativa se mostra como uma excelente alternativa aos métodos tradicionais, que envolvem geralmente reações em batelada e uso de solventes. Em grande parte dos casos, os processos demandam de longos tempos de reação e podem sofrer com reações adversas, afetando a seletividade, devido à necessidade do uso de agentes químicos para auxiliar a reação (Moad, 2011; Milotskyi *et al.*, 2019).

Cai *et al.* (2019) investigaram as modificações químicas induzidas pela extrusão reativa em extrusora de rosca dupla e em etapa única, do amido com vários reagentes polifuncionais para diminuir a digestibilidade do amido. Embora tenham apresentado um baixo grau de substituição, valor relacionado ao número de hidroxilas substituídas por unidade de glicose (0,017-0,019), todavia, dentro dos limites para aplicação na indústria alimentícia, os ésteres formados aumentaram, na maior parte, significativamente a estabilidade térmica do amido. Resultados similares, em questão ao baixo grau de substituição (0,137-0,365), também foram evidenciados por Marim *et al.* (2022), que modificaram amido de mandioca em extrusora monorosca, empregando o ácido cítrico como agente esterificante.

Em contrapartida, Pereira, Marim e Mali (2022), sob mesmas condições de processamento relatadas por Marim *et al.* (2022), relataram a

modificação da celulose com ácido cítrico via extrusão reativa, e um acetato de celulose de elevado grau de substituição (2,36-3,00). Apesar do biopolímero utilizado ser diferente, ambos detêm de uma grande similaridade química. Desse modo, tamanha flutuação pode ser relacionada com estabilidade química, térmica e a efetividade do agente esterificante, uma vez que o decréscimo no índice de cristalinidade do amido modificado e o baixo grau de substituição sugerem a degradação da estrutura polimérica do amido.

Ainda que muito relatado na literatura para síntese e modificação de polímeros, o processo de extrusão reativa ainda é pouco explorado na obtenção de hidrogéis biopoliméricos (Cagnin *et al.*, 2020; Farhat *et al.*, 2017; Marim *et al.*, 2022; O'Brien *et al.*, 2009; Simões *et al.*, 2020), mas pode se configurar como um método alternativo aos tradicionais, se mostrando viável em escalas laboratoriais, mas com grande potencial para o escalonamento e uso nas escalas industriais.

Assim, a elevada capacidade de transferência de calor, de pressão, de homogeneização, características adequadas para o processamento de fluidos viscosos, como o amido, goma xantana, e gelatina, conferem a extrusão reativa um alto potencial modificação química e indução de ligações cruzadas, na presença de agente reticulante ou não, fornecendo energia necessária para formação de novas ligações (Farhat *et al.*, 2017; Moad, 2011), processo este que é fundamental para a obtenção de hidrogéis a partir de misturas biopoliméricas

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver hidrogéis biodegradáveis superabsorventes para uso na agricultura a partir das misturas de diferentes biopolímeros (amido, gelatina, celulose, e goma xantana) e glicerol como plastificante, empregando-se o processo de extrusão reativa em etapa única e ácido cítrico como agente reticulante.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para se alcançar o objetivo geral do trabalho, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- Determinar as melhores condições de extrusão para a obtenção dos hidrogéis;
- Avaliar a eficácia do emprego do ácido cítrico como agente reticulante;
- Caracterizar os hidrogéis quanto a morfologia, espectroscopia no infravermelho, porosidade e propriedades físico-químicas e térmicas;
- Investigar o potencial de aplicação na agricultura através de medidas do efeito dos hidrogéis no crescimento de plantas, por meio da avaliação da capacidade de retenção de água em solo adicionado de hidrogéis e taxa de germinação.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

O amido de milho utilizado foi adquirido em um mercado local da marca Yoki Alimentos S/A (São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil) e a celulose foi previamente extraída da casca de aveia (Tabela 1), cordialmente cedida pela empresa SL Cereais e Alimentos (Mauá da Serra, Paraná, Brasil). A gelatina (Tipo B) em pó de grau analítico (PA) utilizada foi adquirida da Êxodo Científica (Sumaré, São Paulo, Brasil). A goma xantana e o glicerol PA foram adquiridos da Synthlab (Diadema, São Paulo, Brasil). O ácido cítrico foi adquirido da Acros Organics (Pittsburg, EUA). Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e foram fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

**Tabela 1** - Teor de celulose, hemicelulose e lignina da celulose extraída da casca de aveia.

Amostra	Teor de celulose (%)	Teor de hemicelulose (%)	Teor de lignina (%)
Celulose de casca de aveia	84,5	9,4	6,1

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Produção de hidrogéis por extrusão reativa

Primeiramente, as amostras foram preparadas pela mistura dos diferentes componentes (Tabela 2), empregando-se glicerol como plastificante. As formulações foram preparadas e homogeneizadas em sacos plásticos 30 min antes da extrusão. Os níveis de cada componente da formulação foram determinados com base nos trabalhos de Pereira *et al.* (2023) e Marim *et al.* (2023), e em ensaios preliminares (dados não apresentados), e as formulações foram ajustadas para que levassem à formação de pellets processáveis e manuseáveis.

O processo de extrusão foi realizado em extrusora monorosca (AX Plásticos, Diadema, Brasil) com relação comprimento/diâmetro da rosca (L/D) de 40, diâmetro da rosca de 1,6 cm e matriz cilíndrica de 0,8 cm de diâmetro, em temperaturas de 90/100/100/100 °C, da zona de alimentação à zona final, mantendo-se a uma velocidade de 35 rpm. Foram obtidos perfis cilíndricos de cada formulação, e as amostras obtidas foram lavadas com etanol, secas a 30 °C por 24 h e, por fim, peletizadas a 15 rpm, para a obtenção dos hidrogéis no formato de pellets.

**Tabela 2** - Composição das formulações dos hidrogéis obtidos por extrusão reativa.

Formulação (%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F2A	F4A	F7A	F8A
Amido	60	-	-	-	10	10	-	-	14	14	14	14
Celulose	7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Gelatina		53	52	55	43	44	55	56	45	45	46	47
Goma Xantana		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Glicerol	30	35	35	30	35	31	31	31	29	26	26	26
Ácido Cítrico	3	-	3	3	-	3	2	1	-	3	2	1

#### 4.2.2 Caracterização dos hidrogéis

##### 4.2.2.1 Grau de intumescimento (GI) e Fração de gel (FG) e pH das amostras

O grau de intumescimento foi determinado seguindo a metodologia adaptada de Cagnin *et al.* (2020) e de acordo com a equação 1. Cerca de 1,0 g de cada amostra ( $W_I$ ) previamente seca em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $a \approx 0\%$  UR) foram acondicionadas em tubos Falcon, previamente pesados, e imersas em água destilada (30 mL) a 25 °C durante 24 e 48 h. Após o período, o excesso de água foi drenado a temperatura ambiente por ação gravitacional usando filtros de papel e as amostras foram pesadas ( $W_S$ ).

$$GI (g/g) = \frac{W_S - W_I}{W_I} \quad (1)$$

Para a FG, a amostra após o período de intumescimento foi seca em estufa de circulação de ar durante 24h a 60 °C e pesada ( $W_F$ ). E a FG foi calculada subtraindo-se o peso inicial e final (após a secagem), como indicado pela equação 2.

$$FG (g/g) = (W_I - W_F) \quad (2)$$

Após o período de intumescimento de 24 h, a água restante em solução não absorvida, foi utilizada para medição do pH, em um pHmetro, das amostras utilizadas na análise de caracterização (F4A, F7A, F8A e F8A).

#### 4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR)

As amostras peletizadas e secas foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $a \approx 0\%$  UR) a  $23 \pm 2$  °C por 10 dias, e foram submetidas à alta pressão em uma máquina de prensa manual para produção de camadas finas do hidrogel. Em seguida, os espectros FTIR foram coletados em aparelho de FTIR (Shimadzu FTIR-8300, Japão) com um acessório Platinum ATR com uma média de 32 varreduras, resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se uma escala de 4000 a  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Londrina e as imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200, EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 30 °C por 24 h, em seguida mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro ( $\approx 0\%$  UR) por 1 semana. Posteriormente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Germany) e as imagens

foram obtidas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

#### 4.2.2.4 Microtomografia computadorizada

A porosidade das amostras foi determinada por Tomografia Computadorizada ( $\mu$ -CT) utilizando-se o equipamento SkyScan-Bruker (1172 MCT, Bélgica) sob condições de 50 kV, 80  $\mu$ A, 300 ms de tempo de exposição e resolução espacial de 5 mm. As imagens adquiridas foram reconstruídas e corrigidas pelo software NRecon (SkyScan). A limiarização automática foi realizada pelo método de Otsu. Após a limiarização, a análise 3D foi realizada para determinação da porosidade. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata no Laboratório de Análises por Raios-X da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL.

#### 4.2.2.5 Isotermas de sorção de umidade

As amostras peletizadas foram acondicionadas em um dessecador a 25 °C contendo cloreto de cálcio anidro durante uma semana. Cerca de 0,500 a 0,800 g das amostras secas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $a \approx 0\%$  UR) durante 7 dias foram, individualmente, colocadas no equipamento gerador de isotermas AquaSorp (Decagon Devices, EUA) pelo método dinâmico de isoterma por ponto de orvalho. Foram utilizados 3 ciclos (2 dessorções e 1 adsorção) na faixa de 0,15 a 0,85 de atividade de água a 25 °C para a geração das isotermas e para o cálculo dos parâmetros experimentais através do modelo de Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB), expresso pela Equação 2 por meio do Sorptrack 1:14 software (Decagon Devices, USA).

$$U_{eq} = \frac{M_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \times (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]} \quad (3)$$

#### 4.2.2.6 Cinética de intumescimento

A cinética de intumescimento foi realizada de acordo com a metodologia de Kipcak *et al.* (2014). Para tanto, a mesma metodologia do GI foi utilizada sendo mensurado o GI a cada 5 minutos durante a primeira hora e,

posteriormente, a cada 2 h até o equilíbrio de absorção a 15, 25 e 35 °C. Os parâmetros cinéticos das amostras foram determinados de acordo com a lei de Fick (Equação 3), baseando-se na difusão da água em estruturas poliméricas.

$$F = \frac{S_t}{S_e} = k \cdot t^n \quad (4)$$

Onde, (F) é a fração de intumescimento, (St) o teor de intumescimento em um determinado tempo (St), o teor em equilíbrio (Se) e (t) é o tempo de intumescimento. O valor de difusão exponencial (n) e a constante de intumescimento (k) foram determinados pela plotagem de lnF-lnt na região onde o GI não tenha atingido o equilíbrio. O valor do coeficiente de difusão (D) foi determinado pela plotagem de F-t<sup>1/2</sup>.

#### 4.2.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram aquecidas de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A análise termogravimétrica foi realizada com equipamento Shimadzu TGA-50 (Japão) em atmosfera de nitrogênio de 20 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2.8 Capacidade de retenção de água do solo e taxa de germinação (TG)

A capacidade de retenção de água do solo foi estabelecida a partir da metodologia adaptada de Sarmah e Karak (2019). O solo e o hidrogel em proporções diferentes (1, 5 e 10% - p/p) foram adicionados a diferentes vasos de isopor com capacidade de 500 mL e pesados. Foi adicionada água até a saturação do solo, que foi drenada por gravidade até a cessar o gotejamento. O processo foi repetido por mais uma vez, os vasos foram pesados e a capacidade de retenção de água do solo foi determinada pela diferença do peso final e inicial.

Nos vasos em máxima capacidade de retenção de água, foram adicionadas 3 sementes de milho por vaso, que foram acondicionados em uma câmara de crescimento (25 °C durante o dia, e 22 °C à noite; UR ≈ 60%; 3 luzes (incandescente, led e branca) por 16 h de fotoperíodo), mantendo-se o solo na capacidade máxima de retenção de água até o final do período de germinação. Após 10 dias, a taxa de germinação foi calculada a partir da equação (5). Todos os

experimentos foram realizados em quintuplicata, tendo como controle os vasos na ausência de hidrogel no solo. Para os controles, foram utilizados os mesmos procedimentos e condições de cultivo na ausência dos hidrogéis em solo.

$$TG = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \times 100\% \quad (5)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 GRAU DE INTUMESCIMENTO E FRAÇÃO DE GEL

A principal propriedade dos hidrogéis consiste na sua elevada capacidade de absorção de água. A Tabela 2 apresenta o GI das formulações após 24 e 48 h de ensaio, e pode-se verificar que não houve diferença significativa (teste t,  $p \leq 0.05$ ) para as amostras quando o tempo de ensaio passou de 24 para 48 h.

De um modo geral, em 24 h de intumescimento, as amostras que apresentaram os maiores teores de amido, e os menores de gelatina (F1, F5 e F6), apresentaram o menor GI, possivelmente em função da menor capacidade intrínseca de absorção de água do amido comparado à gelatina. Deste modo, a diferença significativa entre a amostra F1 e F6, pode ser explicada pela redução do teor de amido na amostra e a adição de gelatina (Tabela 3).

A amostra F5 (Tabela 3) apresentou uma maior capacidade de absorção de água em relação à amostra F6. Possivelmente a presença de agente reticulante e os menores teores de glicerol, na amostra F6, resultaram em uma estrutura tridimensional mais compacta e menos flexível, levando a uma menor capacidade de absorção de água. Alternativamente, a diferença significativa da amostra F3, pode se dar pelo maior teor de gelatina e glicerol em relação a F6.

As amostras que apresentaram os maiores GI foram as amostras F4 e F8, seguidas das amostras F2 e F7, sendo que os conjuntos se diferenciaram significativamente entre si (Tabela 3). Possivelmente, a maior capacidade de absorção de água das amostras F4 e F8, respectivamente, resultou do ácido cítrico e da gelatina empregados em maiores proporções.

De acordo com Martínez-Ruvalcaba *et al.* (2009), um aumento na concentração de gelatina em hidrogéis de gelatina e poliácridamida leva a um aumento no GI, devido a uma maior repulsão eletrostática entre os aminoácidos presentes nas cadeias da gelatina. A presença do ácido cítrico pode levar a quebra das cadeias poliméricas que podem ser reticuladas, levando a uma estrutura tridimensional altamente interligada, porém com uma grande exposição de grupamentos hidrofílicos, o que pode levar a um aumento no GI do material (Simões *et al.*, 2020). Assim, o maior GI para F8 em relação a F7, pode se dar pelo fato dos maiores vazios na rede

polimérica, formados pela repulsão eletrostática em F8, uma vez que a formulação F7 pode se encontrar mais densamente empacotada, por conter menores teores de gelatina e maior concentração de ácido cítrico (2%). Por sua vez, a amostra F4, por apresentar um maior teor de ácido cítrico (3%) em sua formulação, pode ter sofrido hidrólise parcial das cadeias dos polímeros, e estas cadeias menores possivelmente tenham resultado em maior impedimento estérico e espaçamentos na matriz polimérica, resultando em maior GI de F4 em relação a F7 (Tabela 3).

Quando comparamos as amostras F4 e F6, mesmo ambas apresentando o mesmo teor de agente reticulante, o maior GI da amostra F4 (4,925 g/g – 24 h) em comparação à amostra F6 (2,644 g/g – 24 h) pode ser atribuído ao maior teor de gelatina empregado na amostra F4.

**Tabela 3** – Grau de intumescimento das amostras após 24 e 48 h de ensaio.

Amostra	GI 24 h (g/g)	GI 48 h (g/g)
F1	1,867 ± 0,180 <sup>eA</sup>	1,832 ± 0,107 <sup>dA</sup>
F2	4,383 ± 0,198 <sup>bA</sup>	4,215 ± 0,173 <sup>bA</sup>
F3	3,567 ± 0,088 <sup>cA</sup>	3,341 ± 0,342 <sup>cA</sup>
F4	4,925 ± 0,176 <sup>aA</sup>	5,203 ± 0,237 <sup>aA</sup>
F5	3,376 ± 0,111 <sup>cA</sup>	3,194 ± 0,287 <sup>cA</sup>
F6	2,644 ± 0,079 <sup>dA</sup>	2,758 ± 0,172 <sup>cA</sup>
F7	4,296 ± 0,223 <sup>bA</sup>	4,235 ± 0,211 <sup>bA</sup>
F8	4,926 ± 0,196 <sup>aA</sup>	4,709 ± 0,190 <sup>abA</sup>

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as formulações na mesma linha (teste t,  $p \leq 0,05$ ), e letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

Apesar da principal característica dos hidrogéis ser a absorção de grandes quantidades de água, eles são materiais inteligentes e podem ser reutilizados. Assim, a Tabela 3 apresenta a fração de gel (FG) das formulações após 24 e 48 h imersas em água, ou seja, a fração (g) de 1 g de amostra que permanece na forma de um gel intumescido no tempo de ensaio.

Em 24 h de ensaio, as amostras perderam entre 27,8 e 37,5 % da sua massa quando em contato com a água. As formulações que não tinham amido na sua

composição, e foram preparadas na presença do ácido cítrico (F3, F4, F7 e F8) demonstraram a maior FG, uma vez que as cadeias poliméricas se encontravam mais fortemente ligadas.

Após 48 h de ensaio, as formulações apresentaram um ligeiro decréscimo na FG, com perdas de massa entre 31,7 - 40,5% (Tabela 4). Novamente, as amostras que apresentaram maior FG foram aquelas quimicamente reticuladas e sem amido em sua composição (F4, F7 e F8). Todavia, a amostra F8 sofreu um decréscimo significativo na sua FG em 48 h de ensaio, possivelmente por apresentar um grau de reticulação menor que as outras amostras, tendendo a apresentar uma estrutura menos rígida. Alternativamente, o maior teor de ácido cítrico em F6, pode ter levado a hidrólise ácida, tornando a rede polimérica mais frágil.

A amostra F3 também apresentou um decréscimo significativo na FG, e possivelmente o maior teor de glicerol, usado como agente plastificante, tenha resultado em uma estrutura menos rígida. A presença do plastificante interfere com as ligações entre as cadeias dos polímeros, reduzindo a cristalinidade e tornando a cadeia mais flexível e, conseqüentemente, mais suscetível à hidrólise.

**Tabela 4** – Fração de gel das amostras após 24 e 48 horas de ensaio.

Amostra	FG 24 h (g/g)	FG 48 h (g/g)
F1	0,625 ± 0,021 <sup>dA</sup>	0,618 ± 0,035 <sup>bA</sup>
F2	0,645 ± 0,001 <sup>bcdA</sup>	0,605 ± 0,003 <sup>bA</sup>
F3	0,690 ± 0,015 <sup>abcA</sup>	0,614 ± 0,057 <sup>bB</sup>
F4	0,698 ± 0,029 <sup>abA</sup>	0,678 ± 0,034 <sup>aA</sup>
F5	0,650 ± 0,040 <sup>bcdA</sup>	0,601 ± 0,01 <sup>bA</sup>
F6	0,632 ± 0,012 <sup>cdA</sup>	0,583 ± 0,007 <sup>bB</sup>
F7	0,693 ± 0,004 <sup>abA</sup>	0,683 ± 0,008 <sup>aA</sup>
F8	0,722 ± 0,007 <sup>aA</sup>	0,680 ± 0,006 <sup>aB</sup>

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as formulações na mesma linha (teste t,  $p \leq 0,05$ ), e letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

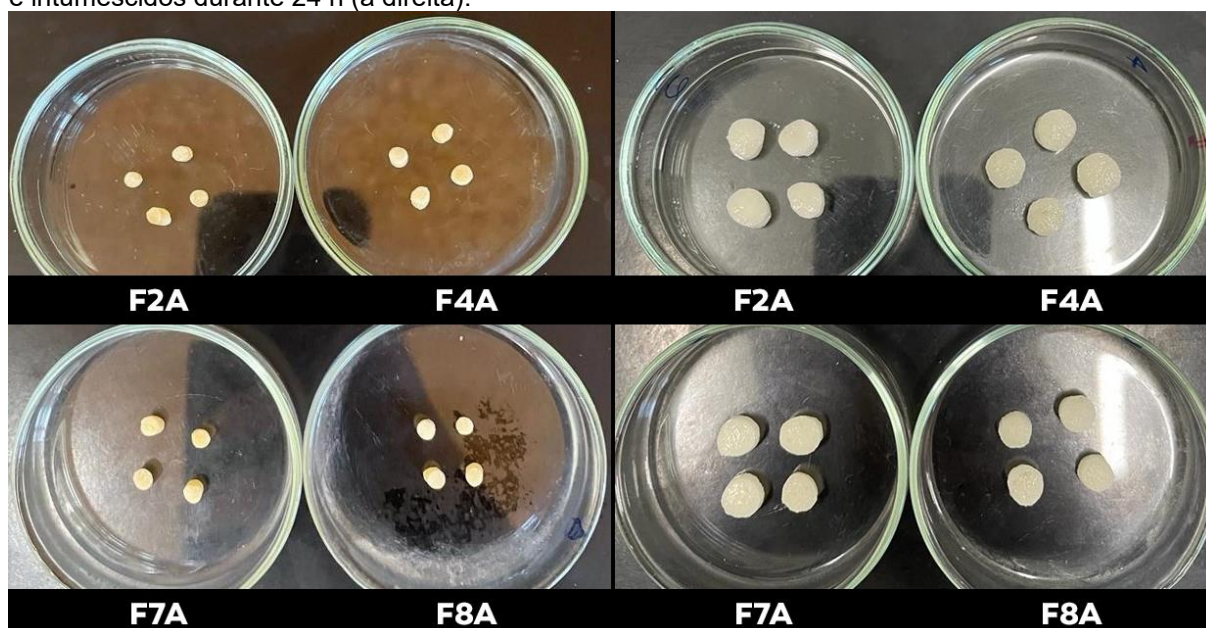
Os hidrogéis obtidos nesta primeira etapa do trabalho (formulações F1 a F8 – Tabela 3) apresentaram GI entre 1,867 e 4,923 g/g após 24 h de ensaio, ou seja, apresentam capacidade de absorver aproximadamente de 187 a 492% do seu

peso em água, resultado bastante satisfatório em se tratando de materiais obtidos com matérias-primas 100% biodegradáveis e de fonte renovável. De acordo Batista *et al.* (2020), os hidrogéis superabsorventes são hidrogéis com a capacidade de absorver o componente de interesse em sua estrutura em mais de 100% de seu peso seco.

Em uma primeira etapa foram produzidas as formulações F1 a F8 (Tabela 2), que geraram os hidrogéis no formato de pellets, que foram caracterizados quanto ao seu grau de intumescimento e fração de gel (conforme descrito acima). No entanto, para as análises de caracterização, a qual se escolheria as amostras de maior GI (F2, F4, F7 e F8) verificou-se que estas formulações, quando saiam da extrusora, apresentavam grande dificuldade no processo de peletização, principalmente devido à sua consistência pegajosa, o que levou à produção de 4 novas formulações, com maiores proporções de amido (Tabela 2), denominadas de F2A, F4A, F7A e F8A, com o objetivo de melhorar a processabilidade dos hidrogéis.

A estratégia foi eficiente, resultando em pellets mais facilmente processáveis, e mais adequados para a produção em larga escala, como ilustrado pela figura 7, que foram então caracterizados e, posteriormente, selecionados para os estudos de aplicação no solo.

**Figura 7** - Aparência dos pellets obtidos por extrusão reativa (F2A, F4A, F7A e F8A) secos (à esquerda) e intumescidos durante 24 h (à direita).



A Tabela 5 apresenta o GI das formulações acrescidas de amido após

24 e 48 h de intumescimento. Em relação as amostras originais (F2, F4, F7 E F8), houve um decréscimo no GI em todas as novas amostras, certamente causada pela adição do amido, polímero com uma estrutura mais organizada e com capacidade de formação de uma estrutura mais rígida que os materiais à base de gelatina, que tem uma estrutura mais complexa e amorfa (Pereira *et al.*, 2022; 2023). Em 24 h de absorção, todas as amostras diferiram significativamente entre si (Tabela 5), e a amostra preparada com maior teor de agente reticulante (ácido cítrico) (F4A) apresentou o melhor resultado de GI. De acordo com Menzel *et al.* (2013), altas concentrações de ácido cítrico e temperaturas levam a quebra das cadeias biopoliméricas, e a presença de cadeias menores, de caráter hidrofílico e reticuladas, levam a uma estrutura com uma elevada repulsão por conta do impedimento estérico, aumentando a capacidade de absorção de moléculas polares, como a água.

Alternativamente, Simões *et al.* (2020) constataram que um aumento na concentração do agente reticulante levou a uma menor capacidade de intumescimento em hidrogéis de amido e goma xantana, uma vez que a rede molecular se encontrava mais compacta, dificultando a penetração das moléculas de água. Assim, o maior valor do GI da amostra F2A em relação a F8A, pode ter se dado pelo maior teor de glicerol em F2A, bem como a presença do ácido cítrico (F8A), em quantidade insuficiente para causar a hidrólise das cadeias poliméricas, mas suficiente para permitir a reticulação das cadeias, tornando a estrutura menos passível ao intumescimento.

Após mais 24 h de intumescimento (48 h), todas as amostras diferem significativamente entre si

**Tabela 5** – Grau de intumescimento das amostras com acréscimo de amido após 24 e 48 h de absorção.

Amostra	GI 24 h (g/g)	GI 48 h (g/g)
F2A	3,266 ± 0,028 <sup>cA</sup>	2,776 ± 0,058 <sup>bB</sup>
F4A	3,628 ± 0,014 <sup>aA</sup>	3,266 ± 0,0136 <sup>aB</sup>
F7A	3,341 ± 0,004 <sup>bA</sup>	2,896 ± 0,088 <sup>bB</sup>
F8A	2,896 ± 0,088 <sup>dA</sup>	2,586 ± 0,035 <sup>cB</sup>

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as formulações na mesma linha (teste t,  $p \leq 0,05$ ), e letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

A Tabela 6 apresenta a FG das amostras com o acréscimo do amido após 24 e 48 h de intumescimento. As formulações expostas por 24 h absorção não apresentaram diferença significativa entre si, todavia, após 48 h, todas as amostras sofreram um decréscimo significativo na sua FG, indicando a provável dissolução da amostra ou lixiviação da amilose.

Devido a capacidade de hidrólise do ácido cítrico, apesar de levar a um maior GI, como em F4A, a rede molecular se torna mais frágil, tornando-a mais sensível a ação da água, solubilizando-as. A maior fragilidade molecular que levou a uma menor estabilidade, conseqüentemente, causou um declínio significativo no GI após 48 h de absorção (Tabela 5).

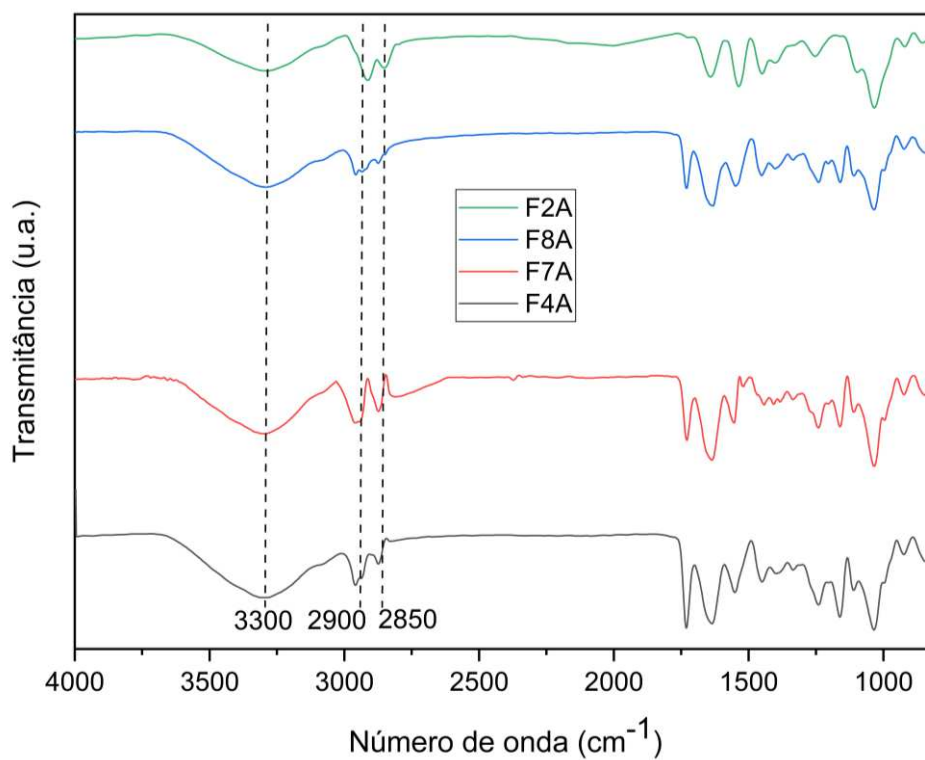
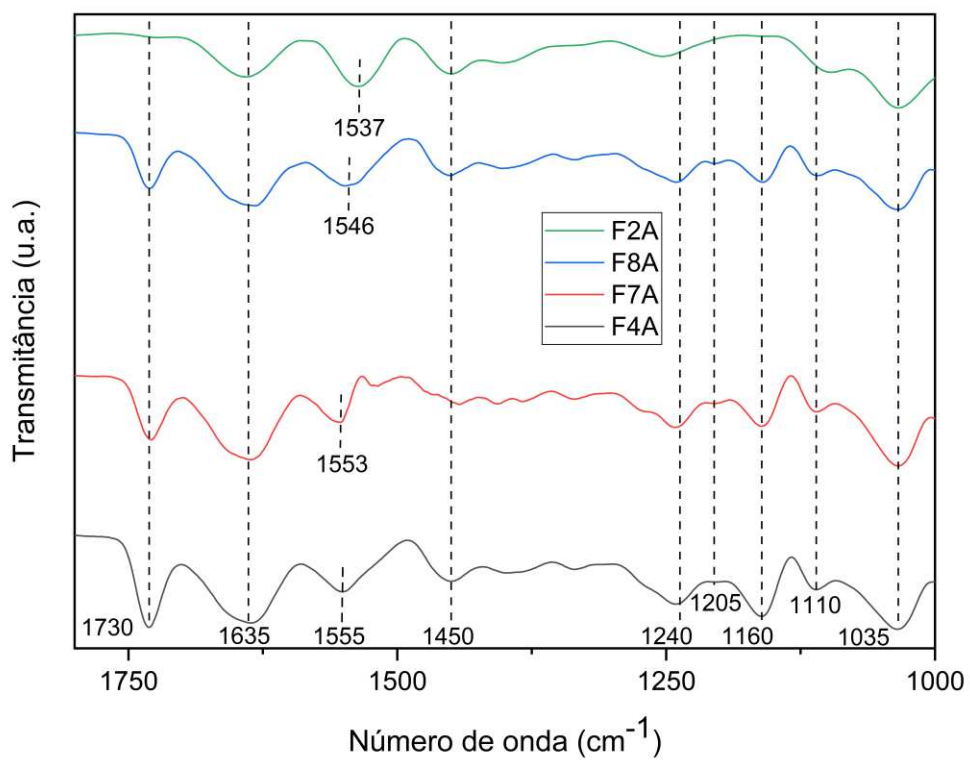
**Tabela 6** – Fração de gel das amostras com acréscimo de amido após 24 e 48 h de absorção

Amostra	FG 24h (g/g)	FG 48h (g/g)
F2A	0,667 ± 0,004 <sup>aA</sup>	0,590 ± 0,005 <sup>aB</sup>
F4A	0,693 ± 0,026 <sup>aA</sup>	0,569 ± 0,004 <sup>aB</sup>
F7A	0,680 ± 0,024 <sup>aA</sup>	0,572 ± 0,007 <sup>aB</sup>
F8A	0,670 ± 0,008 <sup>aA</sup>	0,591 ± 0,026 <sup>aB</sup>

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as formulações na mesma linha (teste t,  $p \leq 0,05$ ), e letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)

Considerando a provável reticulação química pela formação de novas ligações, as Figura 8 e 9 apresentam os espectros de ATR-FTIR das formulações F2A, F4A, F7A e F8A, de 4000 a 800  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A larga banda observada em todos os espectros acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona ao estiramento dos grupamentos hidroxila e amina, que podem interagir via ligação de hidrogênio. Já as bandas próximas a 2900 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico de grupamentos C-H alifáticos (Hassan; Tucker; Guen, 2020).

**Figura 8** – Espectro das amostras F2A, F4A, F7A e F8A de 4000 a 800  $\text{cm}^{-1}$ **Figura 9** – Espectro das amostras F2A, F4A, F7A e F8A de 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Em todos os espectros das amostras contendo o agente reticulante (F4A, F7A e F8A) é possível observar uma banda expressiva em  $1730\text{ cm}^{-1}$  (Figura 9), relacionada ao estiramento da ligação C=O de ésteres, indicando a formação de ligações ésteres por meio da esterificação com o ácido cítrico. Gil-Giraldo *et al.* (2021), Marim *et al.* (2022), Olivato *et al.* (2012), Pereira, Marim e Mali (2022), Wei *et al.* (2024) e Ye *et al.* (2019) obtiveram resultados similares ao submeter biopolímeros a modificação química com o ácido cítrico por extrusão reativa. Observou-se ainda um aumento na intensidade da banda relacionada a vibração das ligações ésteres com o aumento do teor de ácido cítrico na formulação (Figura 9), indicando um aumento no grau de reticulação com o aumento da concentração do agente reticulante, uma vez que o hidrogel pós extrusão foi lavado com etanol para remover o ácido cítrico que não reagiu. Apesar da existência de bandas expressivas para as formulações quimicamente reticuladas ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), é possível notar uma pequena banda em F2A, relacionada aos intrínsecos resíduos carbonilados da goma xantana e gelatina (Habibi; Khosravi-Darani, 2017).

De acordo com Coma *et al.* (2003) e Gil-Giraldo *et al.* (2021), a fim de se avaliar a intensidade das bandas de modo a quantificar a extensão da esterificação, seria possível a realização do cálculo da razão entre a intensidade de absorção da banda relacionada ao estiramento da ligação C=O da ligação éster ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à banda de absorção da vibração de estiramento alifático C–H próxima de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que permanece inalterada após a esterificação. Todavia, ao analisarmos o espectro das amostras (Figura 8), é notável a diferença entre as bandas em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido a uma relação sinal-ruído alta nessa região, o que impossibilitou este cálculo.

A banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$ , em alguns casos, pode ser relacionada a deformação angular de hidroxilas de moléculas de água absorvidas pelo hidrogel. Considerando a natureza do hidrogel, de elevada capacidade de absorção de água e composto em grande parte por gelatina, essa banda pode estar sobreposta com a banda correspondente ao estiramento da ligação C=O de amidas (amida I), associada a ligações peptídicas (Jabs, 2024).

A banda relacionada a amida II, associada majoritariamente à deformação angular no plano da ligação N-H e, em menor parte, do estiramento da ligação C-N da gelatina, apresenta-se em valores diferentes para as diferentes

formulações (1555 – 1537  $\text{cm}^{-1}$ ). O deslocamento das bandas para números de ondas maiores, indica a formação de novas interações entre os grupamentos amina e ácidos carboxílicos da gelatina e do ácido cítrico, respectivamente (Chang *et al.*, 2016). A deconvolução espectral poderia ser utilizada para analisar as estruturas secundárias da proteína nessa região (1600 – 1680  $\text{cm}^{-1}$ ), uma vez que é o componente majoritário nas amostras, todavia, a complexidade das formulações leva a inúmeros tipos de interações causando grandes números de sobreposições

A banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada ao dobramento angular no plano de ligações  $\text{CH}_2$  e dobramento angular fora do plano de metilas, que provavelmente encontram-se sobrepostas (Lin-Vien *et al.*, 1991). Em 1240  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relacionada à amida III, uma vez que é resultado de uma complexa mistura de deslocamentos nessa região, sendo altamente influenciável pelas ligações de hidrogênio, bem como, dobramentos de ligações C-H, dobramentos de ligações O-H de ácidos carboxílicos, estiramento de ligações C-O de ésteres, entre outros. (Biswal *et al.*, 2016; Jabs, 2024; Liguori *et al.*, 2019; Nordin *et al.*, 2018; Shafagh; Sabzi; Afshari, 2018).

Apesar da principal banda relacionada a formação de ligações ésteres ser o expressivo pico em 1730  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1205  $\text{cm}^{-1}$  e 1160  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas ao estiramento da ligação C-C-O e O-C-C de grupamentos ésteres, respectivamente. Apesar da banda de pouca intensidade em 1205  $\text{cm}^{-1}$ , ambas as bandas só se apresentam nas formulações em que contém o agente reticulante. Além do mais, em 1160  $\text{cm}^{-1}$  há, novamente, uma tendência de aumento de intensidade com o aumento do teor de ácido cítrico nas formulações (Smith, 1998).

As bandas em 1110 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  também são relacionadas a diversas vibrações dos anéis de glicose presentes na celulose, no amido e na goma xantana, onde nessa região, exibem o estiramento da ligação C-O do conjunto C-O-H e C-O-C, e vibrações relacionadas as porções amorfas e cristalinas dos biopolímeros (Cagnin *et al.*, 2020; Dastidar; Netravali, 2012; Sabadini *et al.*, 2022).

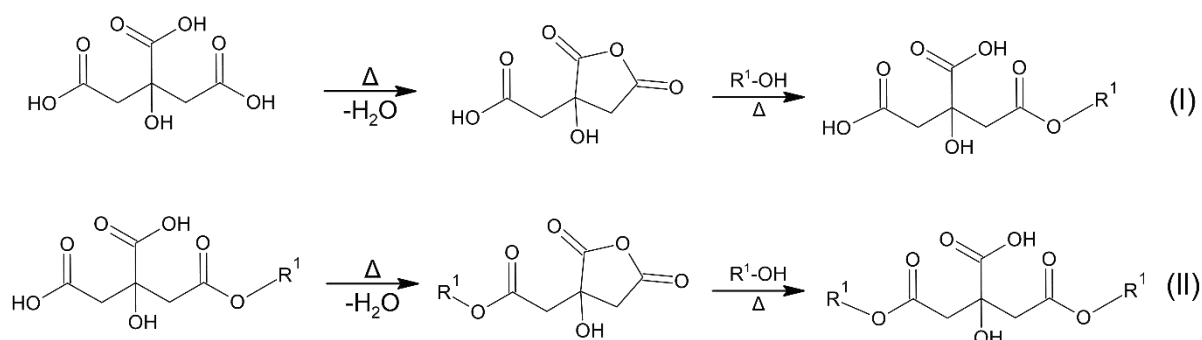
### 5.3 MECANISMO DE REAÇÃO

As reações de modificação e reticulação química de matrizes biopoliméricas podem ser induzidas pela extrusão reativa devido a sua elevada

capacidade de misturar e transferir calor, na ausência de solvente, aos precursores, quando expostos a uma elevada temperatura e pressão, como demonstrado por Pereira, Marim e Mali (2022), Marim *et al.* (2023), e Cai *et al.* (2019).

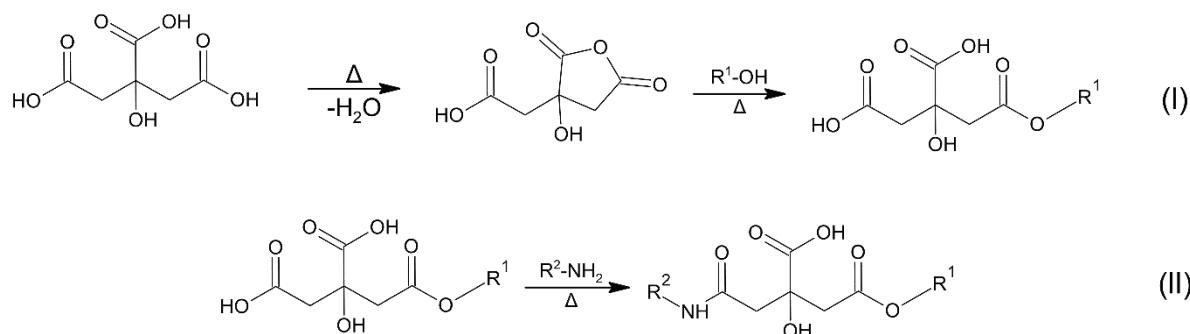
Deste modo, a Figura 10 apresenta uma das possíveis reações de reticulação, evidenciado pela nova banda formada em  $1730\text{ cm}^{-1}$  (Figura 9). A formação de ligações cruzadas por meio do ácido cítrico pode se dar pela reação de esterificação por mais de uma vez em uma única molécula de ácido cítrico. Em temperaturas elevadas, há a formação de um intermediário anidro cíclico, que reage com hidroxilas via esterificação, formando ésteres e interconectando duas cadeias poliméricas diferentes (Lima; Souza; Rosa, 2020; Uliniuc *et al.*, 2013). Na qual,  $R^1$  pode ser celulose, amido, goma xantana ou a gelatina.

**Figura 10** - Mecanismo de reação de reticulação via esterificação.

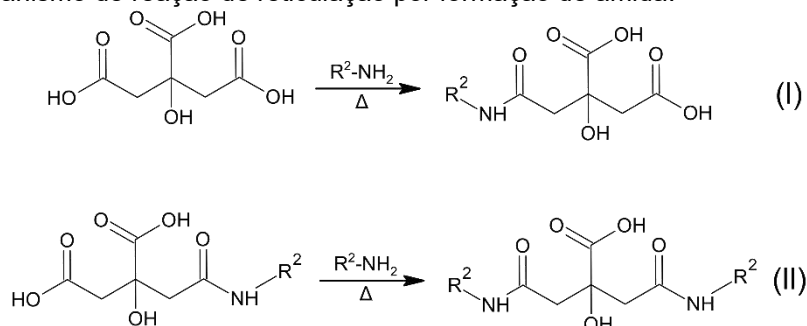


**Fonte:** O próprio autor.

Alternativamente, a Figura 11 apresenta uma outra possibilidade de formação de ligações cruzadas. Em que uma das reações consiste na formação de um éster, seguida da formação de uma amida ou vice-versa, em grupamentos carboxílicos diferentes de um mesmo ácido cítrico. A formação da amida se dá por uma reação de substituição nucleofílica envolvendo os grupamentos carboxílicos do ácido e os grupamentos amino da gelatina ( $R^2$ ) (Uranga *et al.*, 2020). Por fim, devido ao deslocamento da banda de amida II ( $1555 - 1537\text{ cm}^{-1}$ , Figura 9), a figura 12 ilustra a formação de duas amidas na presença de ácido cítrico, via substituição nucleofílica, conectando duas moléculas de gelatina.

**Figura 11** – Mecanismo de reação de reticulação pela formação de um éster e amida.

Fonte: O próprio autor.

**Figura 12-** Mecanismo de reação de reticulação por formação de amida.

Fonte: O próprio autor.

Alternativamente, na ausência do ácido cítrico, a goma xantana pode formar ésteres intra e intermoleculares pelo aquecimento, através da desidratação, seguida da transesterificação. Além do mais, a presença de grupamentos ácidos, como o acetil e piruvil, em elevadas temperaturas, pode reagir com as hidroxilas abundantemente presente e formar ésteres através da esterificação (Bueno *et al.*, 2013).

Devido ao caráter dos grupamentos presentes nos biopolímeros, os hidrogéis não se mantêm a sua estrutura exclusivamente através de ligações químicas formadas. A riqueza de grupamentos -OH e NH<sub>2</sub> resulta na formação de ligações de hidrogênio. Além disso, considerando o pH das formulações (Tabela 7) e a desprotonação dos resíduos ácidos em pH > 4,5 da goma xantana, interações iônicas com o NH<sup>3+</sup> também podem ocorrer.

Três polissacarídeos (celulose, amido e goma xantana) e uma proteína (gelatina) foram empregados para a obtenção dos hidrogéis, macromoléculas compatíveis, capazes de estabelecer interações intermoleculares por ligações de hidrogênio, e também por interações eletrostáticas entre a goma xantana, que é um

polímero aniônico, e gelatina, uma proteína com grupos reativos carregados positivamente. Hazirah *et al.* (2016) e Pereira *et al.* (2023) relataram que a goma xantana pode ser usada como um agente de reticulação alternativo em filmes e hidrogéis de gelatina e derivados de celulose.

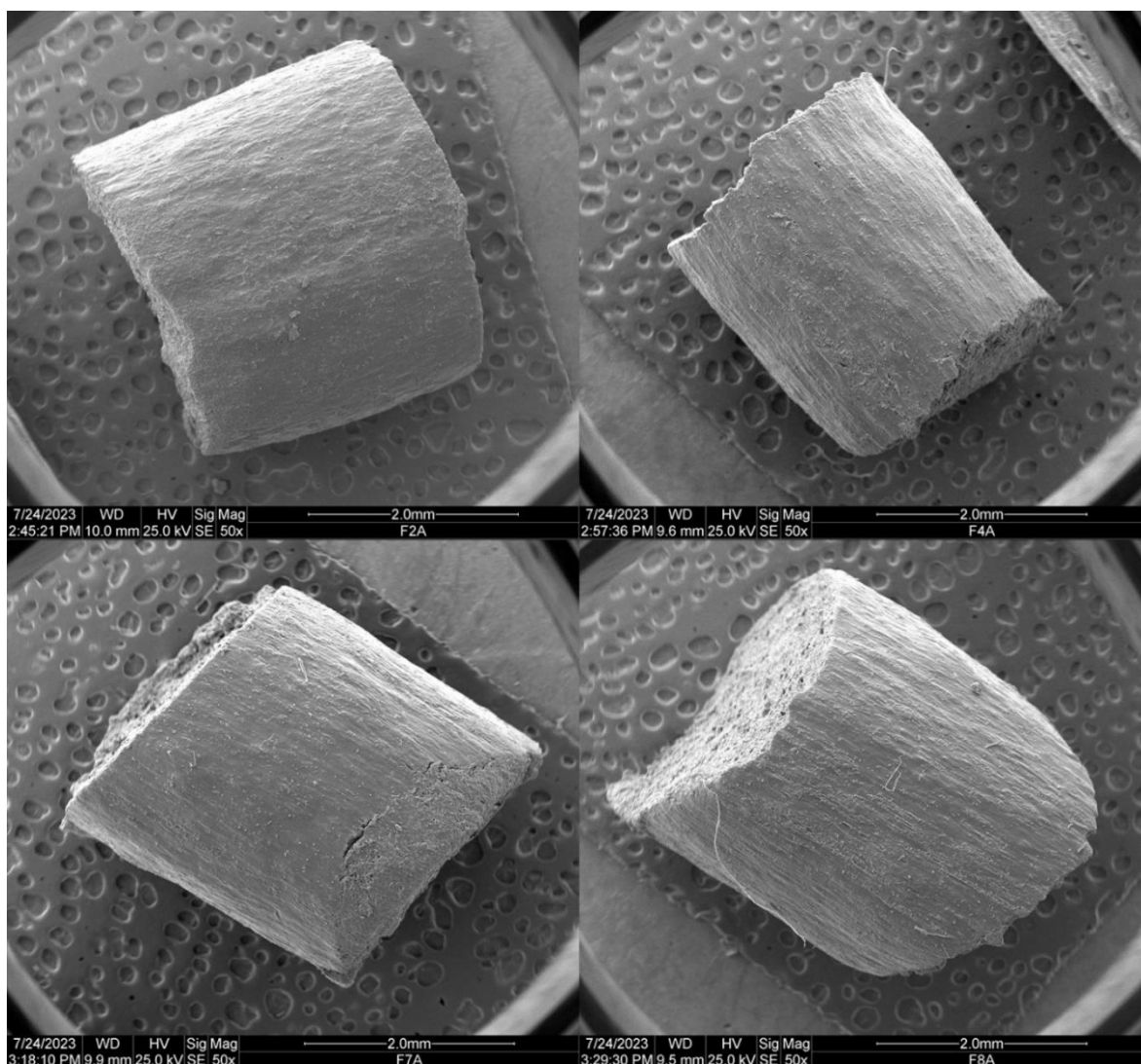
**Tabela 7** - pH das formulações (F2A, F4A, F7A e F8A).

Amostra	pH
F2A	5,74
F4A	4,49
F7A	4,77
F8A	4,91

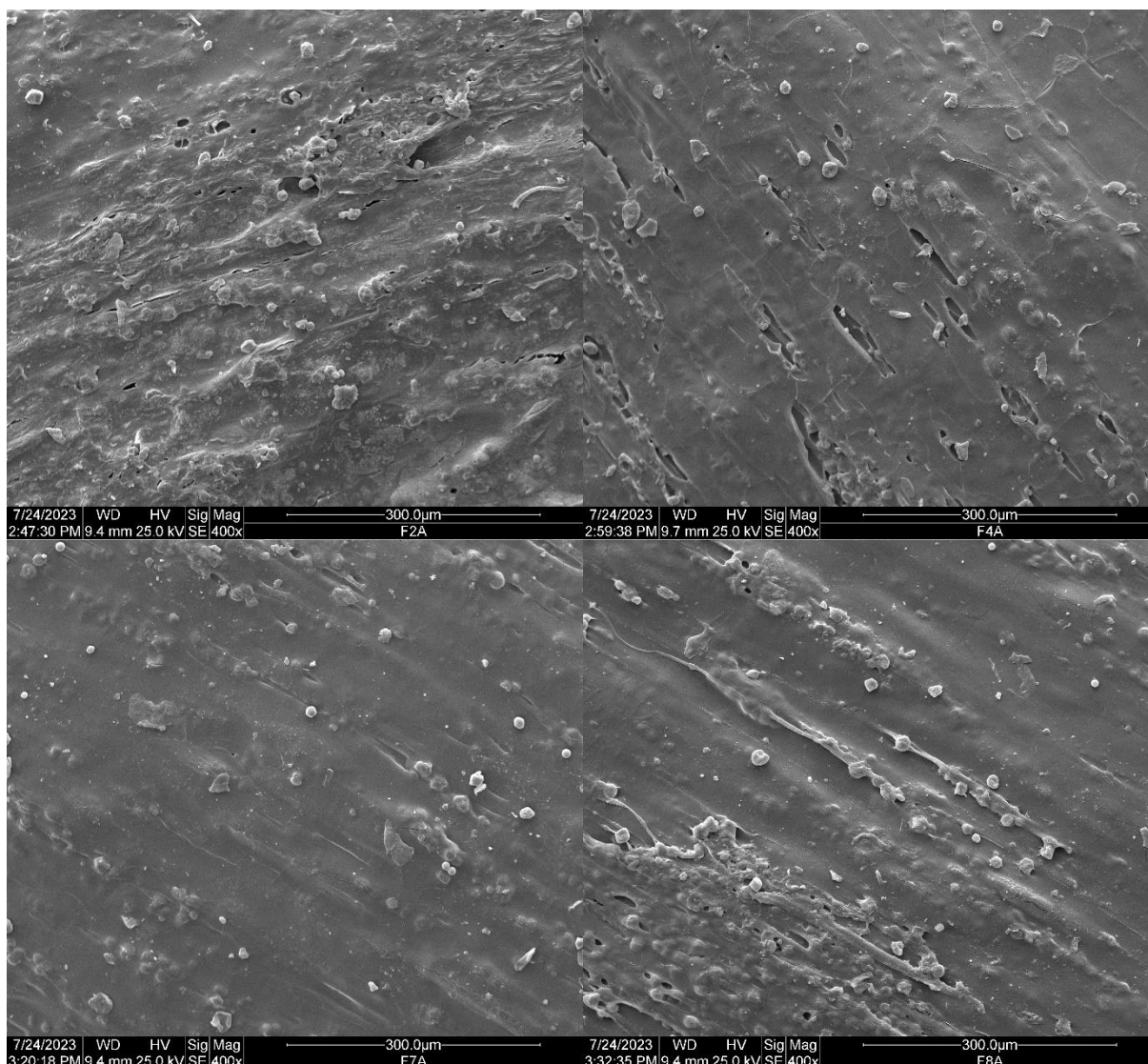
#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 13 ilustra as micrografias da superfície das formulações F2A, F4A, F7A e F8A peletizadas em uma ampliação de 50x. Em todas as amostras é possível constatar uma superfície lisa, compacta e sem poros visíveis neste aumento. A natureza da superfície das formulações pode se dar pelo fato da característica do processo de produção dos hidrogéis por extrusão reativa, uma vez que há uma grande pressão e temperatura exercida durante a síntese e na superfície do material na saída da matriz de formato definido. Todavia, em ampliações maiores, em 400x, como ilustrada pela Figura 14, é possível observar uma estrutura um pouco mais irregular, com pequenos poros e fraturas, permitindo a permeabilidade da água.

**Figura 13** – Micrografia da superfície das amostras F2A, F4A, F7A e F8A ampliada em 50x.

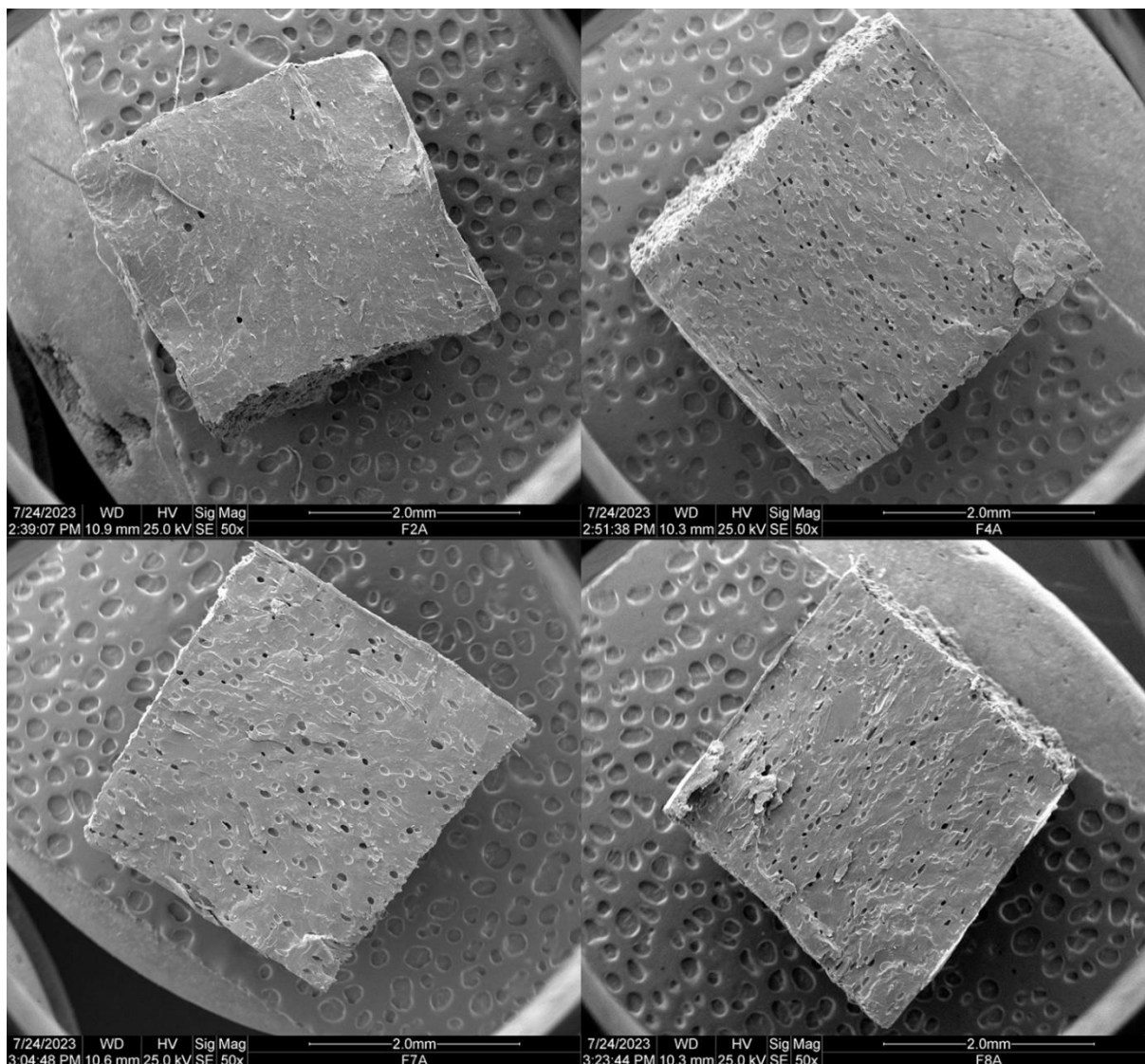


**Figura 14** – Micrografia da superfície das amostras F2A, F4A, F7A e F8A ampliada em 400x.



A morfologia das imagens das fraturadas das amostras na ampliação de 50x (Figura 15) indicam algumas diferenças entre as formulações, não observadas nas suas superfícies. A amostra F2A apresenta uma menor quantidade de poros na sua estrutura interna, em relação as amostras que contém ácido cítrico. Visualmente, a formulação F4A aparenta conter maior número de poros, enquanto F7A apresenta poros de tamanhos maiores, o que aumenta o volume interno que as moléculas de água podem ocupar, podendo explicar o maior GI das duas formulações em relação as outras amostras (F2A e F8A).

**Figura 15** – Micrografia das amostras F2A, F4A, F7A e F8A fraturadas ampliada em 50x.



## 5.5 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA

A extensão da porosidade e o tipo de poro são importantes fatores que influenciam na absorção e na taxa de absorção de água de hidrogéis superabsorventes (Cagnin *et al.*, 2020). Desse modo, a Tabela 8 apresenta a porcentagem da porosidade, de poros abertos e fechados das formulações F2A, F4A, F7A e F8A.

Hidrogéis porosos podem ser sintetizados de modo cinético ou a partir de modelagem. Nos processos de modelagem, os precursores, meios e metodologias de reticulação são projetados de modo a estabelecer uma microestrutura pré-definida.

Em contrapartida, nos métodos cinéticos, a microestrutura porosa é formada dinamicamente com a evolução da reação, obtendo poros e porosidade de maneira independente e incontrolável (Foudazi *et al.*, 2023).

O processo de extrusão reativa ao submeter os precursores a elevadas temperaturas, induz a evaporação de umidade, substâncias voláteis e ar possivelmente incorporada durante o processo de mistura dos polímeros pré-extrusão, podendo formar poros de tamanhos e em quantidades variadas, de modo cinético. Considerando as mesmas condições de extrusão para todas as formulações, a diferença encontrada na porosidade e nas características dos poros, ocorre devido aos diferentes teores das matérias-primas utilizadas nas formulações dos hidrogéis.

Como também ilustrado pelas imagens de MEV, a amostra F2A, apresentou a menor porosidade, diferindo significativamente de todas as formulações que continham ácido cítrico (Tabela 8). Dentre as amostras adicionadas do agente reticulante, a amostra com menor teor F8A (1%) exibiu a menor porosidade, em relação a amostra F4A, provavelmente devido a sua consistência rígida antes da extrusão.

O processo de pré-extrusão envolveu a homogeneização de todos os componentes 30 min antes do processo. Após esse período, constatou-se uma diferença na consistência de todas as formulações, as amostras com maiores teores de ácido cítrico (F4A e F7A) apresentaram maior maleabilidade e fluidez dentro da extrusora. A perda de consistência rígida pode ser decorrente da hidrólise ácida das cadeias de amido e da desnaturação de proteínas (Xu *et al.*, 2020). Bem como observado por Garcia *et al.* (2011), um aumento em 2% na concentração de ácido cítrico, levou a hidrólise das cadeias de amido em filmes de amido e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT).

Alternativamente, a consistência mais maleável pode se dar pela reação do glicerol com o ácido cítrico. Os grupamentos álcoois presentes no glicerol, reagem com os ácidos carboxílicos presentes no ácido cítrico, via esterificação, formando um éster e água. A presença de água como subproduto, torna as formulações com maiores teores de ácido cítrico mais fluidas (Tisserat *et al.*, 2011).

Considerando que a natureza física e o arranjo molecular de uma mistura de fluidos ou sólidos exercem uma grande influência nos fenômenos de transporte de calor, as substâncias de natureza mais maleável ou fluidas têm seu transporte de calor por convecção aprimorado (Fleer; Richter; Span, 2021). Assim, a

expulsão de gases incorporados, evaporação substâncias voláteis e de água, ocorrem de forma mais rápida e em maior quantidade, podendo a levar a materiais mais porosos, como observado, principalmente, pelas formulações F4A e F7A (Tabela 8).

A existência de poros abertos aumenta a capacidade de absorção de água livre, em que a água adentra a cavidade em uma taxa de absorção muito rápida, governada por forças capilares, e grandes quantidades de poros abertos resultam em uma baixa resistência mecânica. Alternativamente, poros fechados levam a um processo de absorção de água mais lento, e conseqüentemente, liberação de modo mais controlado, além de resultar em materiais com maior resistência mecânica e elasticidade (Ganji; Vasheghani-Farahani; Vasheghani-Farahani, 2010; Marim *et al.*, 2023).

Kim *et al.* (2010), sintetizaram hidrogéis de poliacrilamida altamente porosos para hidratação do solo em horticulturas, porém devido a elevada porosidade os hidrogéis se demonstraram frágeis e com baixa retenção de água. Assim, os hidrogéis produzidos neste estudo com agente reticulante, por deterem de uma porosidade satisfatória, e maior porcentagem de poros fechados em relação a abertos, podem ser efetivos como retentores de água em solo.

**Tabela 8** – Porcentagem da porosidade, de poros abertos e fechados.

Amostra	Porosidade (%)	Poros abertos (%)	Poros fechados (%)
F2A	2,022 ± 0,216 <sup>c</sup>	0,266 ± 0,142 <sup>b</sup>	1,761 ± 0,333 <sup>b</sup>
F4A	8,886 ± 1,043 <sup>a</sup>	0,957 ± 0,310 <sup>a</sup>	7,975 ± 1,117 <sup>a</sup>
F7A	6,601 ± 0,106 <sup>ab</sup>	0,691 ± 0,133 <sup>ab</sup>	5,951 ± 0,082 <sup>a</sup>
F8A	5,345 ± 2,137 <sup>b</sup>	0,618 ± 0,133 <sup>ab</sup>	5,154 ± 2,444 <sup>ab</sup>

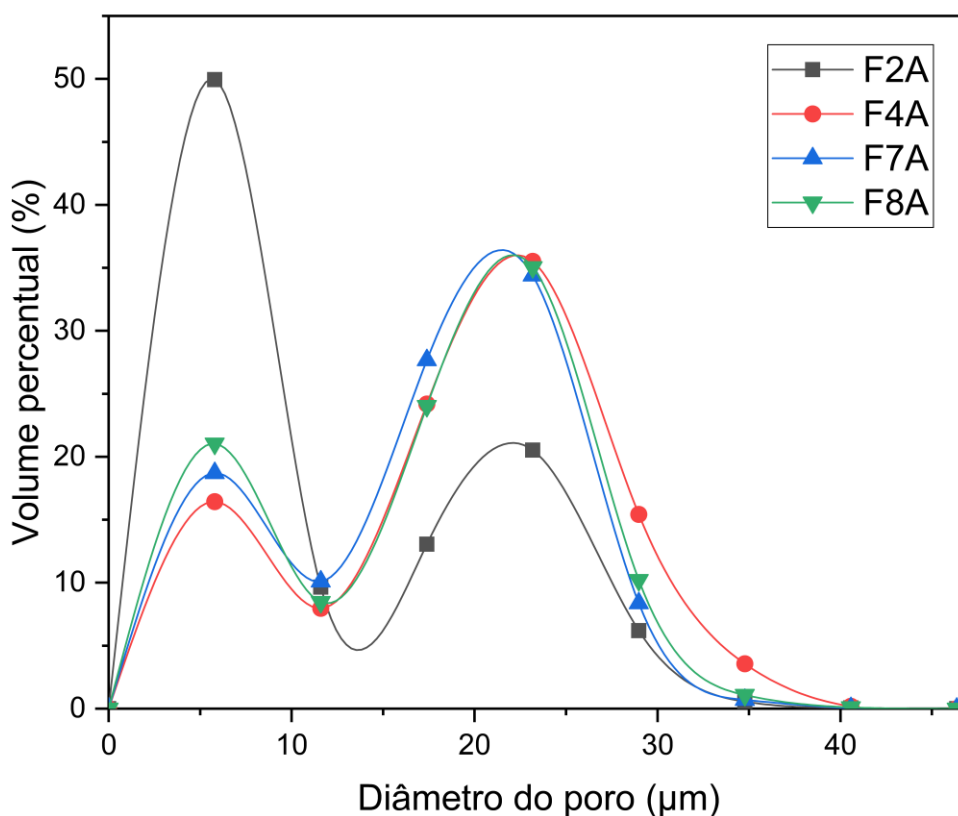
<sup>a-c</sup> Letras diferentes indicam diferença significativa na mesma coluna (teste de Tukey, p≤0,05).

A Figura 16 apresenta a distribuição do tamanho dos poros nas diferentes formulações. De um modo geral, todas as formulações apresentaram, em um volume percentual variado, uma mesma distribuição do tamanho de poro, no entanto, a amostra F2A, além de apresentar a menor proporção de poros (Tabela 7), apresentou a maior concentração de poros de menor diâmetro. As amostras contendo ácido cítrico (F4A, F7A e F8A) apresentaram praticamente a mesma distribuição em

tamanhos de poros quando os diâmetros foram inferiores a 25  $\mu\text{m}$ .

Considerando os poros numa faixa de tamanho superior (30-40  $\mu\text{m}$ ), a amostra com maior agente reticulante (F4A) apresentou uma maior porcentagem de poros (Figura 16), o que provavelmente pode ter ocorrido devido a hidrólise ácida em maior extensão nesta amostra, tornando a amostra mais fluída durante a extrusão, permitindo uma maior transferência de calor, e conseqüentemente, a formação de bolhas de ar de maiores na saída da extrusora, formando poros de maior tamanho. Chen *et al.* (2021) e Junlapong *et al.* (2020) obtiveram poros variando de 100 nm a 80  $\mu\text{m}$  e cerca de 10 a 400  $\mu\text{m}$ , respectivamente, em hidrogéis a base de amido. A presença de poros de menores tamanhos apresentados pelos hidrogéis neste trabalho, provavelmente ocorreu devido ao processo de extrusão reativa, uma vez que as biopolímeros são submetidos à altas pressões durante o processo de síntese.

**Figura 16** – Distribuição do tamanho de poro das amostras F2A, F4A, F7A e F8A.



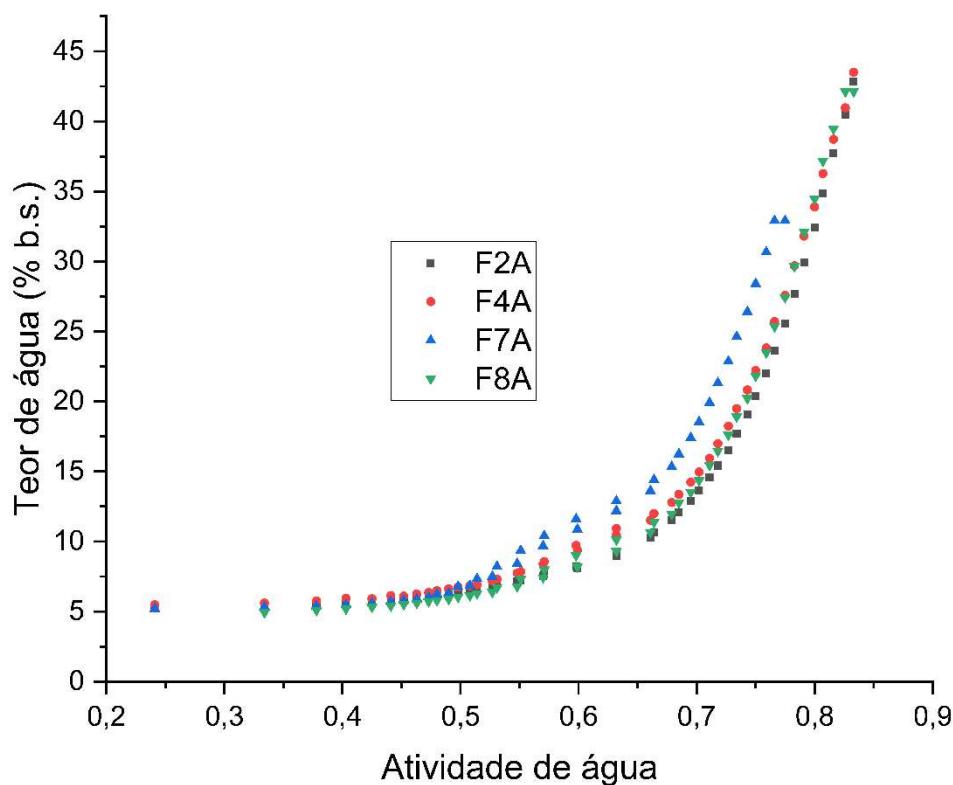
## 5.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

As isotermas de sorção de umidade descrevem a relação entre a atividade de água e o teor de água (umidade) em uma dada temperatura constante. A Figura 17 apresenta as isotermas de sorção de umidade das formulações à 25 °C e os parâmetros do modelo de GAB estão apresentados na Tabela 9. O ajuste do modelo de GAB foi satisfatório para todas as amostras, apresentando  $R^2 > 0,985$  (Tabela 9).

Todas as formulações apresentaram o mesmo comportamento de sorção, apresentando um comportamento exponencial, em que há um aumento expressivo do teor de água com o aumento da atividade de água. As isotermas apresentam um comportamento de isotermas de Flory-Huggins (tipo III) na classificação de Brunauer, padrão similar encontrado por Kriptou *et al.* (2019) a partir de um hidrogel a base de gelatina e ácido hialurônico. O tipo de comportamento apresentado é comum para materiais altamente porosos e com alta afinidade pela água, como os hidrogéis, não apresentando restrição de formação de multicamadas, devido a pouca interação da superfície do adsorvente com o adsorvato, tendendo a absorvê-la (Brunauer, 1943; Nazreen *et al.*, 2020).

Desse modo, o parâmetro K (Tabela 9), que normalmente encontra-se entre 0 e 1, que representa o calor de adsorção relacionada a multicamada, apresenta valor maior que 1, devido a elevada capacidade de sorção do material.  $M_0$  indica o valor máximo de água adsorvida na monocamada, assim, o maior valor para F4A do valor de monocamada, condiz com o maior GI apresentado pela amostra (Tabela 4), o que foi atribuído ao maior teor de ácido cítrico presente nesta formulação (3%), que devido ao maior impedimento estérico, levou a maior exposição de grupamentos hidrofílicos. Já F2A, que apresenta o segundo maior valor de teor de água na monocamada, pode se dar pelo fato do maior teor de glicerol (plastificante) e sua alta afinidade pela água.

O parâmetro C do modelo de GAB expressa a energia de associação entre o adsorvente e adsorvato na monocamada, e este valor foi maior para a amostra F2A, e pode ter se dado, novamente, pelo fato da maior concentração de agente plastificante empregado nesta amostra (29%), em relação às demais amostras (26%), uma vez que o glicerol possui alta afinidade pela água e as interações são de caráter exotérmico (Jiang; Tang, 2013; Lavoyer *et al.*, 2013).

**Figura 17** – Isotermas de sorção das amostras F2A, F4A, F7A e F8A.**Tabela 9** – Parâmetros do modelo de GAB das formulações.

Amostra	C	K	M <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
F2A	3,509	1,111	3,504	0,987
F4A	3,207	1,083	3,892	0,986
F7A	2,821	1,137	2,720	0,994
F8A	2,933	1,095	3,493	0,985

Modelo de GAB:  $U_{eq} = (M_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w) / [(1 - K \cdot a_w) \times (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]$ , onde  $U_{eq}$  é a umidade de equilíbrio,  $a_w$  a atividade de água,  $M_0$  é o conteúdo de umidade na monocamada, e C e K representam as constantes do modelo de GAB relacionadas à adsorção monocamada e multicamada, respectivamente.

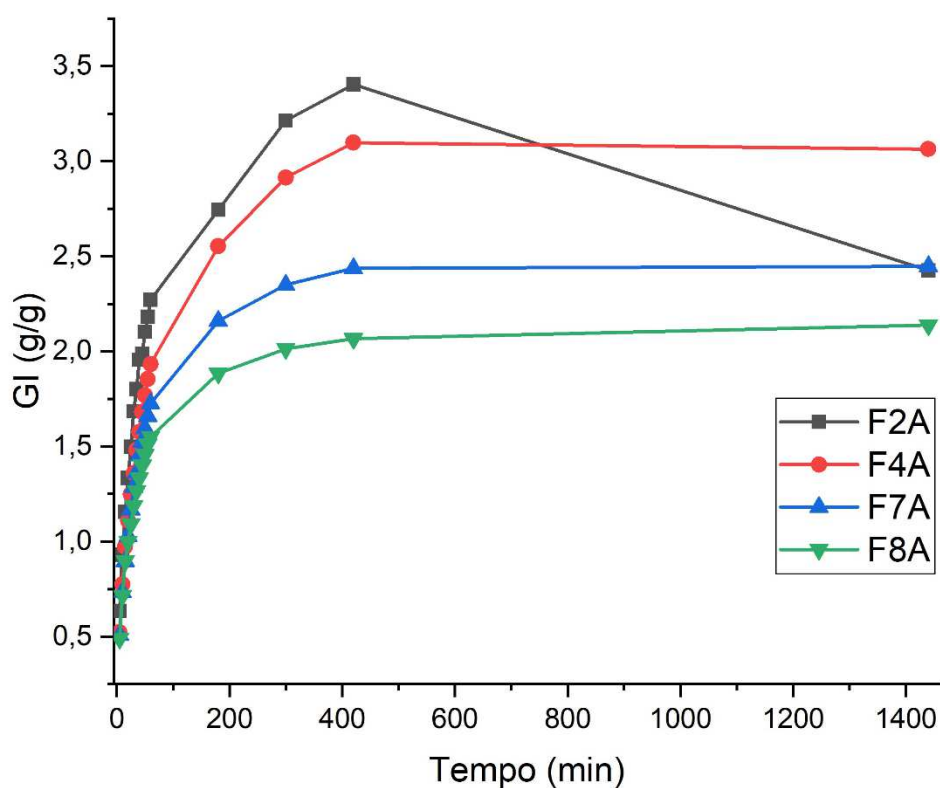
## 5.7 CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

O comportamento cinético da absorção de água das formulações à 25 °C está ilustrado na Figura 18. Todas as formulações apresentaram o mesmo padrão de intumescimento, com um elevado grau de absorção durante a primeira hora, que pode ser associado com a riqueza de grupamentos hidrofílicos presentes em toda matriz do hidrogel, levando a uma rápida difusão da água ao interior do matriz (DAI *et al.*, 2017).

A amostra F2A apresentou o maior GI durante a primeira hora de ensaio (2,271 g/g), enquanto as outras formulações não ultrapassam de 2,000 g/g. Apesar da menor porosidade, possivelmente o maior teor de glicerol na formulação e a ausência do agente reticulante, levaram a uma estrutura molecular e morfologia que permitiram uma maior penetração de água ao interior da matriz de forma mais rápida. Todavia, apesar da maior rapidez no intumescimento, as amostras quimicamente reticuladas atingiram o equilíbrio de absorção em cerca de 420 min (7 h), não havendo praticamente mudança em 24 h. Desse modo, a amostra F4A apresentou o melhor comportamento de intumescimento, apresentando o maior GI ao final da análise.

Na amostra F2A, preparada na ausência do agente reticulante, interações majoritariamente físicas eram responsáveis pela manutenção da sua estrutura, tornando esta amostra mais suscetíveis a hidrólise e desestruturação e dissolução do material na presença de água, diminuindo seu GI, este mesmo comportamento foi observado por Coutinho *et al.* (2010) em amostras reticuladas fisicamente.

**Figura 18** – Comportamento de intumescimento das amostras F2A, F4A, F7A e F8A.



De maneira a investigar a dinâmica de intumescimento das formulações foi empregado o modelo matemático de difusão de Fick (Equação 4), uma vez que este descreve a migração das moléculas de água nos vazios da rede polimérica, ou nas lacunas dinamicamente formadas. Devido as propriedades viscoelásticas dos polímeros, os parâmetros cinéticos são de extrema importância para o entendimento da dinâmica molecular no processo de difusão da água. Desse modo, para hidrogéis de formato cilíndrico, valores do expoente difusional ( $n$ ) = 0,45 – 0,50, correspondem a difusão de Fickiana (caso I), em que a taxa de difusão é mais lenta que o processo de relaxamento das cadeias poliméricas. Para valores de  $n = 1$ , o processo de difusão é denominado de caso II, e a velocidade de difusão é muito maior que o relaxamento das cadeias poliméricas, assim, a penetração é proporcional ao tempo. Nos casos em que  $0,5 < n < 1,0$ , a difusão não Fickiana ou anômala é dominante, uma vez que é coordenada pelo transporte anômalo, em que a absorção de água é coordenada simultaneamente pela difusão e o estiramento das cadeias poliméricas (Aouada *et al.*, 2009; Karadag; Saraydin, 2002; Rathna; Rao; Chatterji, 1996).

Para tanto, plotou-se  $\ln(F)$  vs  $\ln(T)$  nos estágios iniciais de intumescimento (até cerca de 60% da absorção máxima) e o expoente difusional foi obtido pela inclinação da reta e a constante de difusão ( $k$ ) foi calculado a partir do coeficiente linear (Figura 19; Tabela 10). Similarmente, foi realizada a plotagem  $F$  vs  $t^{1/2}$  (Figura 20) e o valor do coeficiente angular forneceu o coeficiente de difusão ( $D$ ) (Tabela 11). Todas as plotagens exibiram uma correlação linear perfeita ( $R^2 > 0,99$ ), indicando a efetividade do modelo de Fick para explicar o comportamento de intumescimento dos hidrogéis.

Visualmente, os gráficos apresentam coeficientes angulares muito similares. Os valores de  $n$  para as amostras F2A, F7A e F4A, estão todos acima de 0,5, indicando uma difusão anômala. Apesar da formulação F2A apresentar a menor porosidade, quantidade de poros abertos e fechados e poros de menores tamanhos (Tabela 8 e Figura 16), a maior cinética de intumescimento provavelmente se dá devido à alta mobilidade molecular relacionada a seu elevado teor de glicerol e suas interações intercadeia, majoritariamente, de caráter físico. Além da relativa baixa porosidade das amostras contendo ácido cítrico (<10%).

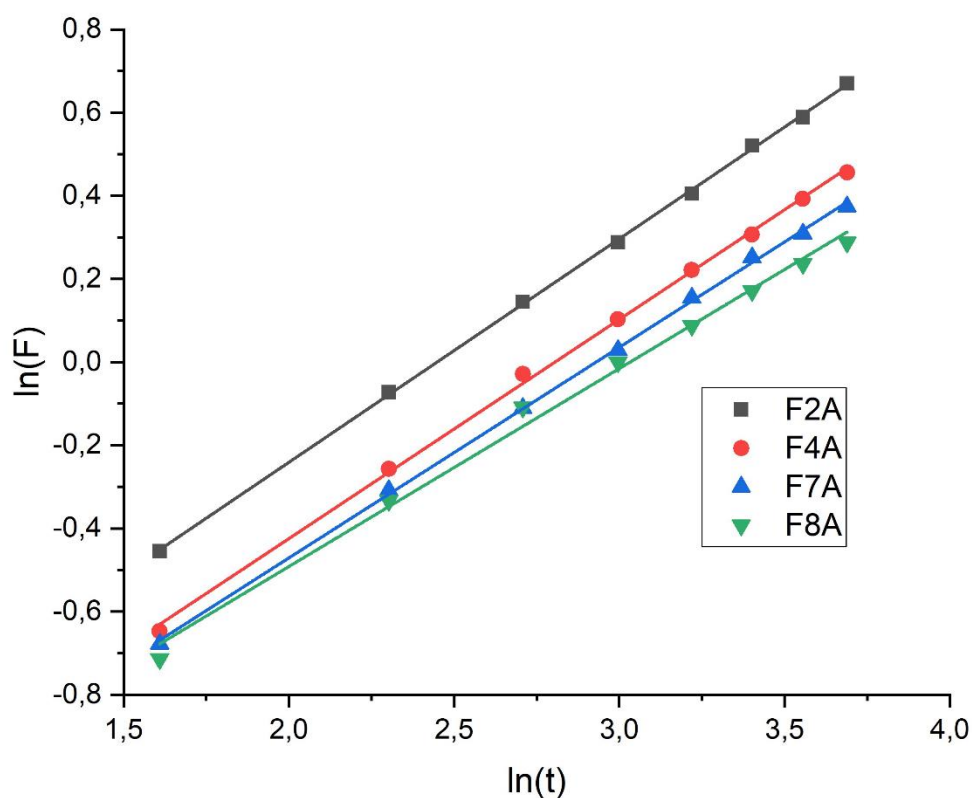
Dentre as formulações contendo agente reticulante, o maior percentual de poros de maiores tamanhos, bem como o provável maior espaçamento intercadeia, ocasionado pela hidrólise parcial das cadeias poliméricas, causando um maior impedimento estérico, pode ter causado uma taxa de absorção mais rápida para F4A (Tabela 10).

A formulação F8A apresentou comportamento Fickiano ( $n = 0,476$ , Tabela 9), possivelmente o teor de agente reticulante usado na formulação tenha causado a formação de novas ligações, levando à formação de uma estrutura molecular mais rígida, tornando mais lento o processo de estiramento das cadeias poliméricas. Além de apresentar menor porosidade em relação as formulações com ácido cítrico, reforçando a hipótese do menor GI (Tabela 5).

De acordo com Jayaramudu *et al.* (2019), quanto maior o coeficiente de difusão, maior o GI. Considerando estágios iniciais de absorção, o maior valor de  $D$  para F2A ( $0,321 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Tabela 11) levaria a um maior grau de intumescimento. Todavia, como observado pela Figura 17, que apresenta o comportamento de intumescimento das amostras, deve-se considerar o tempo de exposição e a natureza dos hidrogéis, uma vez que estão suscetíveis a hidrólise e/ou tempos de absorção mais lentos. Apesar da formulação F2A, apresentar a menor porosidade, quantidade

de poros abertos e fechados e poros de menores tamanhos (Tabela 8 e Figura 16), a maior cinética de intumescimento provavelmente se dá devido à alta mobilidade molecular e a relativa baixa porosidade das amostras contendo ácido cítrico.

**Figura 19** – Cinética de intumescimento das amostras F2A, F4A, F7A e F8A à 25 °C,  $\ln(F)$  vs  $\ln(t)$ .

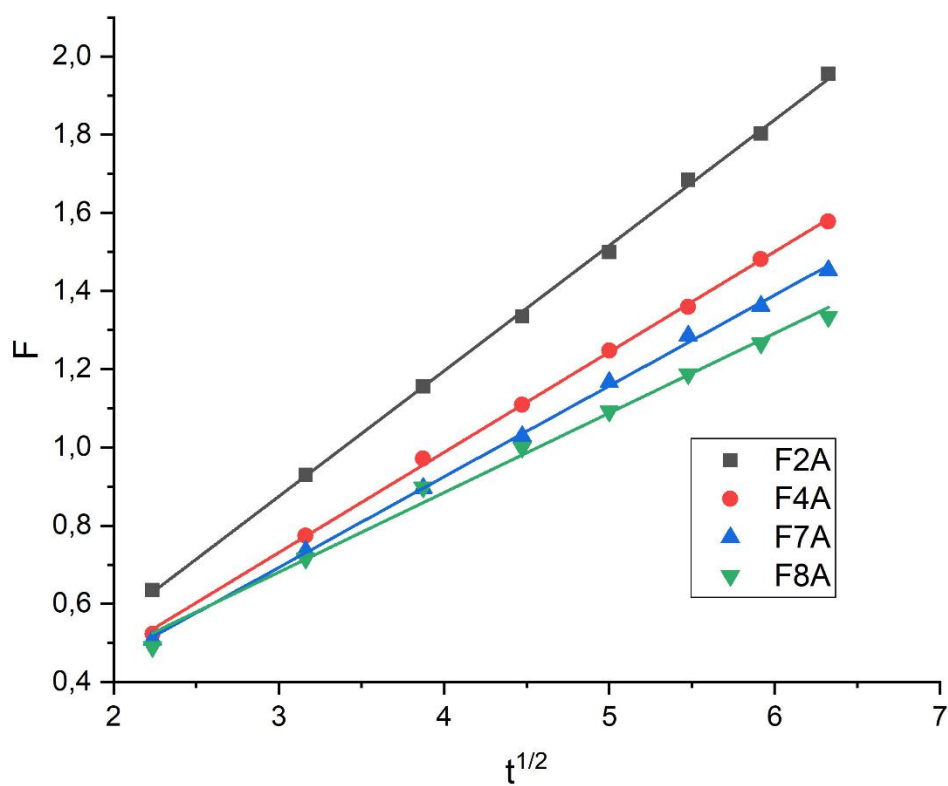


**Tabela 10** – Parâmetros cinéticos do modelo de difusão de Fick das formulações à 25 °C.

Amostra	$R^2$	Expoente difusional (n)	Constante de difusão ( $K$ ) $s^{-1}$
F2A	0,99	0,538	0,268
F4A	0,99	0,527	0,229
F7A	0,99	0,507	0,227
F8A	0,99	0,476	0,236

Modelo de Fick:  $F=St/Se =k.t^n$ . Onde, (F) é a fração de intumescimento, (St) o teor de intumescimento em um determinado tempo (St), o teor em equilíbrio (Se) e (t) é o tempo de intumescimento.

**Figura 20** – Cinética de intumescimento das amostras F2A, F4A, F7A e F8A à 25 °C, F vs  $t^{1/2}$ .



**Tabela 11** – Parâmetros cinéticos do modelo de difusão de Fick das formulações à 25 °C.

Amostra	$R^2$	Coefficiente de difusão (D) $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
F2A	0,99	0,321
F4A	0,99	0,256
F7A	0,99	0,232
F8A	0,99	0,204

## 5.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DTGA)

A TGA fornece informações acerca da estabilidade térmica e decomposição térmica a partir de um aquecimento programado. Assim, a Figura 21 apresenta os termogramas e os termogramas derivativos (DTGA) das amostras de hidrogéis obtidas neste trabalho, e as temperaturas de decomposição estão expressas na Tabela 12. Todas as formulações apresentaram o mesmo padrão de degradação térmica, com dois estágios principais de perda de massa, como observado no DTGA (Figura 20).

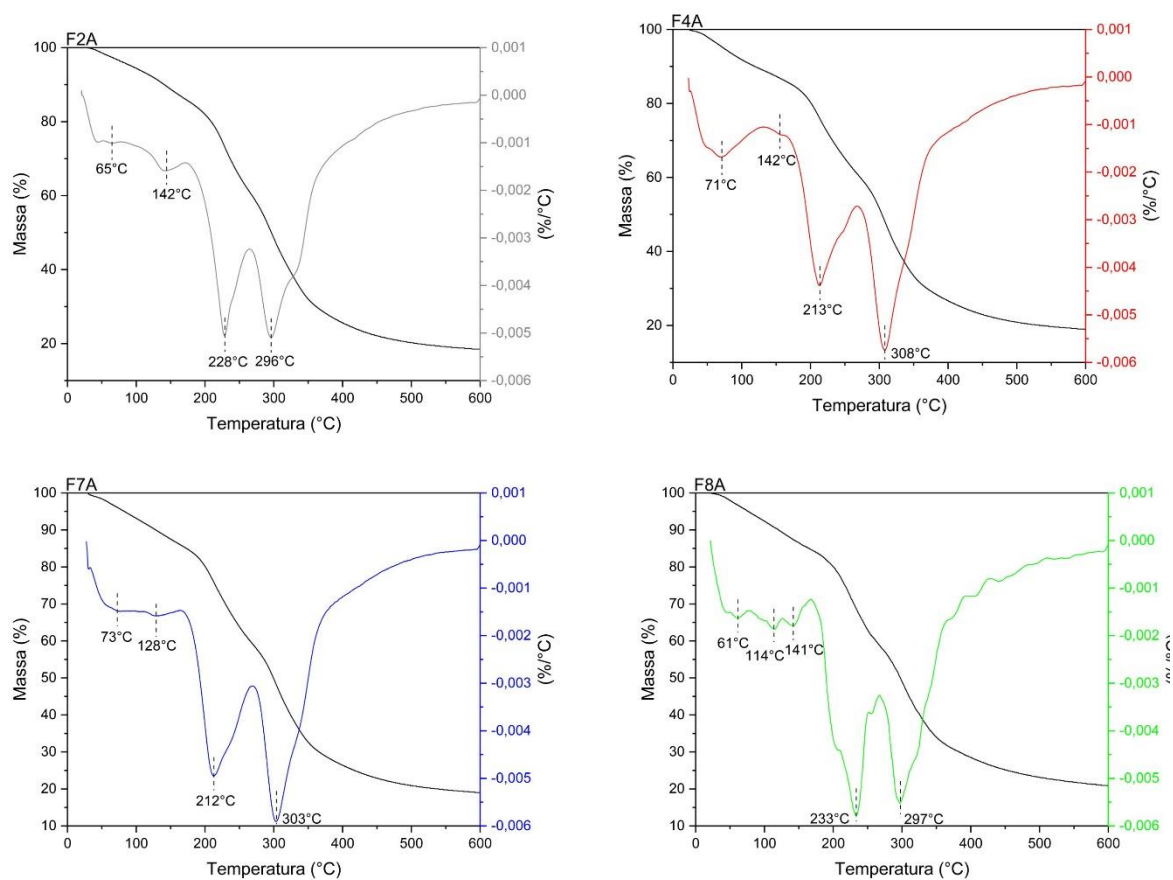
Em estágios iniciais de aquecimento, os picos abaixo de 200 °C podem ser atribuídos a dessorção e evaporação de água, degradação de moléculas de menor massa molecular e/ou impurezas voláteis. Além do mais, o pico em torno de 142 °C pode estar relacionado à decomposição do glicerol, explicando o pico mais intenso relacionado à formulação F2A, que apresenta maior teor do plastificante (Almazrouei; Elagroudy; Janajreh, 2019; Dong *et al.*, 2021).

O primeiro pico de grande perda de massa aparece entre 212 – 233 °C, e possivelmente está relacionado a degradação da gelatina (KUZEMA *et al.*, 2015). Desse modo, a degradação das amostras F7A e F4A em temperaturas menores, com picos de menor intensidade, pode estar relacionada a prévia hidrólise da gelatina. Alternativamente, a maior temperatura de degradação máxima para a amostra F8A (233 °C), pode estar relacionada à menor quantidade de ácido cítrico nesta formulação, que resultou em uma matriz polimérica mais estável à decomposição térmica (HASAN *et al.*, 2023).

O segundo grande pico de perda de massa (296 – 308 °C) possivelmente está relacionado a degradação dos componentes restantes, gelatina residual, celulose, goma xantana e amido, visto a ausência de picos subsequentes e a intensidade dos picos em F7A e F4A (Ishak *et al.*, 2021; Uranga *et al.*, 2020; Zhuang *et al.*, 2017).

De modo geral, a degradação térmica pode ser classificada em três estágios: evaporação da água e degradação de moléculas de baixo peso molecular, quebra das estruturas secundárias da gelatina, e a decomposição da cadeia principal dos biopolímeros. Por fim, apesar de todas as amostras apresentarem uma boa estabilidade térmica, ao final da degradação térmica (600 °C), a amostra F8A apresentou o maior percentual em peso residual, indicando maior estabilidade.

**Figura 21** – TGA e DTGA das amostras F2A, F4A, F7A e F8A.



**Tabela 12** –  $T_{\max 1}$ ,  $T_{\max 2}$ , e  $T_{600^\circ\text{C}}$  amostras F2A, F4A, F7A e F8A.

Amostra	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)	$T_{600^\circ\text{C}}$ (% Massa)
F2A	212,4	295,4	18,5
F4A	228,9	303,5	18,9
F7A	212,8	299,1	19,0
F8A	233,2	291,2	20,8

$T_{\max}$  = Temperatura correspondente a taxa máxima de decomposição dos principais picos (1 e 2);  
 $T_{600^\circ\text{C}}$  = Porcentagem em massa ao final da análise térmica (600 °C).

## 5.9 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA DO SOLO E TAXA DE GERMINAÇÃO (TG)

A fim de avaliar o potencial de aplicação dos hidrogéis na agricultura, considerando o estresse hídrico, o hidrogel que apresentou as melhores características e, principalmente, o maior grau de intumescimento (F4A) foi submetido aos testes de capacidade de retenção de água do solo e taxa de germinação, cujos dados estão expostos nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Observou-se um aumento na capacidade de retenção de água para todas as concentrações do hidrogel em solo. Apesar dos testes apresentarem teores crescentes de hidrogel em solo, a amostra com teor intermediário (5%) apresentou a maior capacidade de retenção, diferindo significativamente das outras concentrações (Tabela 13). Concentrações menores e maiores do hidrogel em solo, resultaram em uma retenção de água menor. O uso do hidrogel nas maiores concentrações no solo (10%), levou à formação de blocos, impedindo a passagem e o escoamento da água, prejudicando a sua retenção no solo. Da mesma forma, observou-se que quando o hidrogel foi empregado na concentração de 5% (H5, Tabela 13), a taxa de germinação para a semente de milho resultou no melhor resultado (Tabela 14) em comparação às amostras controle, e às outras concentrações do hidrogel, isso pode se dar pelo fato da biodegradabilidade do material, de maneira a fornecer grandes quantidades de micronutrientes, como carbono e nitrogênio, às plantas.

Bora e Karak (2022), também apresentou um aumento na retenção de água no solo (33%) a partir de hidrogéis a base de amido e ácido itacônico, um ácido similar ao ácido cítrico. Além do mais, com a mesma proporção no solo em que foi estudada a retenção de água (0,25% p/p), diferentes formulações de hidrogéis também foram capazes de incrementar a taxa de germinação de sementes de quiabo, apresentando-se entre 56 e 78%. Porém, apesar de capazes de aumentar a taxa de germinação, a apresentada pelo hidrogel nesse trabalho, apresenta-se expressivamente maior (93%), uma vez que a maior porcentagem em peso utilizada (5%), provavelmente tornou o solo mais propício para a germinação, devido a maior umidade.

**Tabela 13** – Capacidade de retenção de água do solo na ausência e presença dos hidrogéis.

Amostra	Capacidade de retenção (g)
Ct	131,9 ± 3,4 <sup>c</sup>
H1	143,1 ± 4,5 <sup>b</sup>
H5	157,3 ± 3,5 <sup>a</sup>
H10	146,24 ± 4,3 <sup>b</sup>

Ct= Controle (Solo sem hidrogel); H1= Hidrogel em concentração de 1% em peso no solo; H5= Hidrogel em concentração de 5% em peso no solo H10= Hidrogel em concentração de 10% em peso no solo.

**Tabela 14** – Taxa de germinação das sementes de milho na ausência e presença dos hidrogéis.

Amostra	Taxa de germinação (%)
Ct	76,67
H1	66,67
H5	93,33
H10	86,67

Ct = Controle (Solo sem hidrogel); H1= Hidrogel em concentração de 1% em peso no solo; H5= Hidrogel em concentração de 5% em peso no solo H10= Hidrogel em concentração de 10% em peso no solo.

## 6 CONCLUSÃO

O processo de produção de hidrogéis por extrusão reativa mostrou-se viável, sendo capaz de produzir grandes quantidades do material em curtos períodos. Vale ressaltar que para uma produção em maior escala, incluindo a escala industrial, é necessário que o processo de mistura pré-extrusão resulte em materiais de consistência adequada e que possam ser extrusados e peletizados sem perder a forma. A adição de amido favoreceu a extrusão em maiores quantidades, de modo a se adequar às grandes quantidades necessitadas pela agricultura.

O ácido cítrico foi um agente reticulante eficiente, e as ligações estabelecidas foram evidenciadas pelos espectros de ATR-FTIR, que apresentou bandas relacionadas aos estiramentos e outras vibrações das novas ligações formadas, ésteres e amidas.

A amostra com maior teor de ácido cítrico (F4A, 3%) apresentou o maior grau de intumescimento, levando a uma estrutura altamente hidrofílica, com um grande número de ligações cruzadas, verificada pela presença da banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  no espectro de ATR-FTIR. Ademais, a porosidade da sua estrutura interna favoreceu o maior intumescimento, como evidenciado pela análise de microtomografia.

Nos ensaios preliminares de aplicação na agricultura, verificou-se que quando formulação F4A (com maior teor de ácido cítrico) foi empregada, a concentração de 5% em solo aumentou significativamente a capacidade de retenção de água do solo e resultou na maior taxa de germinação das sementes de milho testadas.

Obteve-se neste trabalho um hidrogel biodegradável, produzido através de um processo escalonável, ambientalmente amigável, na ausência de solvente e se utilizando de um agente reticulante de fonte renovável e não tóxico. As formulações apresentaram uma grande absorção de água ( $> 100\%$ ) e mostraram-se promissoras para aplicação na agricultura. Ensaios mais elaborados de aplicação dos hidrogéis devem ser conduzidos no sentido de testar a sua eficácia no campo.

## REFERÊNCIAS

- ABOBATTA, Waleed. Impact of hydrogel polymer in agricultural sector. **Advances in Agriculture and Environmental Science: Open Access (AAEOA)**, [S. I.], v. 1, n. 2, p. 59–64, 2018. DOI: 10.30881/aaeoa.00011.
- AHMAD, Zubair; SALMAN, Saad; KHAN, Shahid Ali; AMIN, Abdul; RAHMAN, Zia Ur; AL-GHAMDI, Youssef O.; AKHTAR, Kalsoom; BAKHSH, Esraa M.; KHAN, Sher Bahadar. Versatility of Hydrogels: From Synthetic Strategies, Classification, and Properties to Biomedical Applications. **Gels**, [S. I.], v. 8, n. 3, 2022. DOI: 10.3390/gels8030167.
- AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, [S. I.], v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- AHMED, Jasim. Rheological Properties of Gelatin and Advances in Measurement. **Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition**. [s.l.] : Elsevier Ltd, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-08-100431-9.00015-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9/00015-2>.
- Al, Yongfeng; JANE, Jay lin. Understanding Starch Structure and Functionality. [s.l.] : **Elsevier Ltd**, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-08-100868-3.00003-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00003-2>.
- ALAVARSE, Alex Carvalho; FRACHINI, Emilli Caroline Garcia; DA SILVA, Rafael Leonardo Cruz Gomes; LIMA, Vitoria Hashimoto; SHAVANDI, Amin; PETRI, Denise Freitas Siqueira. Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. I.], v. 202, n. December 2021, p. 558–596, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029>.
- ALIPAL, J.; MOHD PU'AD, N. A. S.; LEE, T. C.; NAYAN, N. H. M.; SAHARI, N.; BASRI, H.; IDRIS, M. I.; ABDULLAH, H. Z. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation. **Materials Today: Proceedings**, [S. I.], v. 42, n. February, p. 240–250, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.922. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.922>.
- ALMAZROUEI, Manar; ELAGROUDY, Sherien; JANAJREH, Isam. Transesterification of waste cooking oil: quality assessment via thermogravimetric analysis. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 158, p. 2070-2076, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.478>.
- ANDREAS, A.; WINATA, Z.G.; SANTOSO, S.P.; ANGKAWIJAYA, A.E.; YULIANA, M.; SOETAREDJO, F.E.; ISMADJI, S.; HSU, H.Y; GO, A.W.; JU, Y.H. Biocomposite hydrogel beads from glutaraldehyde-crosslinked phytochemicals in alginate for effective removal of methylene blue. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115579, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115579>.

AOUADA, Fauze A.; MUNIZ, Edvani C.; VAZ, Carlos M. P.; MATTOSO, Luiz H. C.. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida e metilcelulose). **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 6, p. 1482-1490, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000600023>.

ARORA, Naveen Kumar. Impact of climate change on agriculture production and its sustainable solutions. **Environmental Sustainability**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 95–96, 2019. DOI: 10.1007/s42398-019-00078-w. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42398-019-00078-w>.

Batista, R.A.; Espitia, P.J.P.; Vergne, D.M.C.; Vicente, A.A.; Pereira, P.A.C.; Cerqueira, M.A.; Teixeira, J.A.; Jovanovic, J.; Severino, P.; Souto, E.B.; et al. Development and evaluation of superabsorbent hydrogels based on natural polymers. **Polymers** 2020, 12, 2173. <https://doi.org/10.3390/polym12102173>

BATISTA, Rejane Andrade; ESPITIA, Paula Judith Perez; QUINTANS, Jullyana de Souza Siqueira; FREITAS, Mayanna Machado; CERQUEIRA, Miguel Ângelo; TEIXEIRA, José António; CARDOSO, Juliana Cordeiro. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 205, n. September 2018, p. 106–116, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.10.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>.

BELTRÁN-RAMÍREZ, Flora; ORONA-TAMAYO, Domancar; CORNEJO-CORONA, Ivette; LUZ NICACIO GONZÁLEZ-CERVANTES, José; DE JESÚS ESPARZACLAUDIO, José; QUINTANA-RODRÍGUEZ, Elizabeth. Agro-Industrial Waste Revalorization: The Growing Biorefinery. **Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges**, [S. l.], 2019. DOI: 10.5772/intechopen.83569.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 215-221, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06831998000200006>.

BERTOFT, E. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, 2017. <http://dx.doi.org/10.3390/agronomy7030056>.

BEYER, Günter; HOPMANN, Christian. Reactive Extrusion: principles and applications. Weinhein: Wiley, 2017. 404 p.

BISWAL, Dibyajyoti; ANUPRIYA, B.; UVANESH, K.; ANIS, Arfat; BANERJEE, Indranil; PAL, Kunal. Effect of mechanical and electrical behavior of gelatin hydrogels on drug release and cell proliferation. **Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials**, [S.L.], v. 53, p. 174-186, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.08.017>.

BLUM, M.M.; JOHN, H. Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). **Drug Testing and Analysis**, v. 4, n. 3–4, p. 298–302, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/dta.374>.

BRUNAUER, Stephen. The Adsorption of Gases and Vapors. Londres: Oxford University Press, 1943.

BUENO, Vania Blasques; BENTINI, Ricardo; CATALANI, Luiz Henrique; PETRI, Denise Freitas Siqueira. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 92, n. 2, p. 1091-1099, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.062>.

CAGNIN, C.; SIMÕES, B.M.; YAMASHITA, F.; ANDRELLO, A.C.; CARVALHO, G.M.; GROSSMANN, M.V.E.. Hydrogels of starch/carboxymethyl cellulose crosslinked with sodium trimetaphosphate via reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 15, p. 1–12, 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/app.50194>.

CAI, Canxin; WEI, Benxi; TIAN, Yaoqi; MA, Rongrong; CHEN, Long; QIU, Lizhong; JIN, Zhengyu. Structural changes of chemically modified rice starch by one-step reactive extrusion. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 288, n. October 2018, p. 354–360, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.03.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.017>.

CASSAGNAU, Philippe; BOUNOR-LEGARÉ, Véronique; VERGNES, Bruno. Experimental and modelling aspects of the reactive extrusion process. **Mechanics and Industry**, [S. I.], v. 20, n. 8, 2019. DOI: 10.1051/meca/2019052.

CHAMI KHAZRAJI, Ali; ROBERT, Sylvain. Interaction effects between cellulose and water in nanocrystalline and amorphous regions: A novel approach using molecular modeling. **Journal of Nanomaterials**, [S. I.], v. 2013, 2013. DOI: 10.1155/2013/409676.

CHANG, Chunyu; ZHANG, Lina. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, [S. I.], v. 84, n. 1, p. 40–53, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>.

CHANG, Xin; ZHANG, Yang; WENG, Xinzhen; SU, Peifeng; WU, Wei; MO, Yirong. Red-Shifting versus Blue-Shifting Hydrogen Bonds: perspective from ab initio valence bond theory. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 120, n. 17, p. 2749-2756, 26 abr. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02245>.

CHATURVEDI, Surabhi; KULSHRESTHA, Sanchita. Microbial Polymers. **Microbial Polymers**, [S. I.], n. October 2022, 2021. DOI: 10.1007/978-981-16-0045-6.

CHAUDHARY, Jyoti; THAKUR, Sourbh; SHARMA, Minaxi; GUPTA, Vijai Kumar; THAKUR, Vijay Kumar. Development of biodegradable agar-agar/gelatin-based superabsorbent hydrogel as an efficient moisture-retaining agent. **Biomolecules**, [S. I.], v. 10, n. 6, p. 1–13, 2020. DOI: 10.3390/biom10060939.

CHEMIE - International Edition, [S. I.], v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005. DOI: 10.1002/anie.200460587.

CHEN, Fengyi; MIAO, Chengdu; DUAN, Qingfei; JIANG, Shuai; LIU, Hongsheng; MA, Litao; LI, Zhongxian; BAO, Xianyang; LAN, Bifeng; CHEN, Ling. Developing slow

release fertilizer through in-situ radiation-synthesis of urea-embedded starch-based hydrogels. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 191, p. 115971, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115971>.

CHEN, Liwei; ZHU, Yunyan; CUI, Yuming; DAI, Rui; SHAN, Zhihua; CHEN, Hui. Fabrication of starch-based high-performance adsorptive hydrogels using a novel effective pretreatment and adsorption for cationic methylene blue dye: behavior and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 405, p. 126953, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.126953>.

COMA, V.; SEBTI, I.; PARDON, P.; PICHAVANT, F. H.; DESCHAMPS, A. Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 3, p. 265–271, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00191-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00191-1).

COUTINHO, Daniela F.; SANT, Shilpa V.; SHIN, Hyeongho; OLIVEIRA, João T.; GOMES, Manuela E.; NEVES, Nuno M.; KHADEMHOSEINI, Ali; REIS, Rui L.. Modified Gellan Gum hydrogels with tunable physical and mechanical properties. **Biomaterials**, [S.L.], v. 31, n. 29, p. 7494-7502, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.06.035>.

DAI, Hongjie; OU, Shiyi; HUANG, Yue; LIU, Zhijun; HUANG, Huihua. Enhanced swelling and multiple-responsive properties of gelatin/sodium alginate hydrogels by the addition of carboxymethyl cellulose isolated from pineapple peel. **Cellulose**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 593-606, 8 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-017-1557-6>.

DÁRIO, Aline F.; HORTÊNCIO, Lucas M. A.; SIERAKOWSKI, Maria Rita; NETO, João C. Queiro.; PETRI, Denise F. S. The effect of calcium salts on the viscosity and adsorption behavior of xanthan. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 84, n. 1, p. 669–676, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.047. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.047>.

DAS, Dipankar; PRAKASH, Priyambada; ROUT, Prasanta K.; BHALADHARE, Sachin. Synthesis and Characterization of Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogel for Agriculture Application. **Starch/Staerke**, [S. l.], v. 73, n. 1–2, 2021. DOI: 10.1002/star.201900284.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007, 60 p.

DEMITRI, Christian; SOLE, Roberta del; SCALERA, Francesca; SANNINO, Alessandro; VASAPOLLO, Giuseppe; MAFFEZZOLI, Alfonso; AMBROSIO, Luigi; NICOLAIS, Luigi. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 110, n. 4, p. 2453-2460, 15 nov. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28660>.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli Da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009. DOI: 10.1590/s0103-84782009005000003.

DESHMUKH, K.; BASHEER AHAMED, M.; DESHMUKH, R. R.; KHADHEER PASHA, S. K.; BHAGAT, P. R.; CHIDAMBARAM, K. Biopolymer Composites with High Dielectric Performance: **Interface Engineering**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. DOI: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3/00003-6>.

DJAGNY, K. B.; WANG, Z.; XU, S. Gelatin: A valuable protein for food and pharmaceutical industries: Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 41, n. 6, p. 481–492, 2001. DOI: 10.1080/20014091091904.

DONG, Yaqi; ZHAO, Shouwei; LU, Wenhui; CHEN, Nan; ZHU, Deyi; LI, Yanchun. Preparation and characterization of enzymatically cross-linked gelatin/cellulose nanocrystal composite hydrogels. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 11, n. 18, p. 10794-10803, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d1ra00965f>.

DRAGAN, Ecaterina Stela. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 243, n. October, p. 572–590, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.065. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.065>.

DUCONSEILLE, Anne; ASTRUC, Thierry; QUINTANA, Naira; MEERSMAN, Filip; SANTE-LHOUTELLIER, Véronique. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 43, p. 360–376, 2015. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.06.006.

ELSAYED, Marwa Mohamed. Hydrogel Preparation Technologies: Relevance Kinetics, Thermodynamics and Scaling up Aspects. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 871–891, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01376-4. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-019-01376-4>.

FARHAT, Wissam; VENDITTI, Richard; MIGNARD, Nathalie; TAHA, Mohamed; BECQUART, Frederic; AYOUB, Ali. Polysaccharides and lignin based hydrogels with potential pharmaceutical use as a drug delivery system produced by a reactive extrusion process. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 104, p. 564–575, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.037. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.037>.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, Juana; SENDRA-NADAL, Esther; NAVARRO, Casilda; SAYAS, Estrella; VIUDA-MARTOS, Manuel; ALVAREZ, José Angel Pérez. Storage stability of a high dietary fibre powder from orange by-products. **International Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 4, p. 748–756, 2009. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2008.01892.x.

FLEER, Ann-Christin; RICHTER, Markus; SPAN, Roland. Systematic heat transfer measurements in highly viscous binary fluids. **Heat And Mass Transfer**, [S.L.], v. 57, n. 12, p. 2067-2080, 3 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00231-021-03087-w>.

FOUDAZI, Reza; ZOWADA, Ryan; MANAS-ZLOCZOWER, Ica; FEKE, Donald L.. Porous Hydrogels: present challenges and future opportunities. **Langmuir**, [S.L.], v.

39, n. 6, p. 2092-2111, 31 jan. 2023. American Chemical Society (ACS).  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02253>.

FRATZL, P. 1 Collagen: Structure and Mechanics, an Introduction 11. [S. l.], p. 1998–2000, 1998.

GANJI, Fariba; VASHEGHANI-FARAHANI, Samira; VASHEGHANI-FARAHANI, Ebrahim. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: a review. **Iranian Polymer Journal**, [s. l.], v. 5, n. 19, p. 375-398, abr. 2010.

GARCIA, Patrícia Salomão; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio; MALI, Suzana; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique; BARRETO, Wagner José. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 9, p. 1507-1510, set. 2011. FapUNIFESP (SciELO).  
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000900005>.

GIRALDO, Gina Alejandra Gil; MANTOVAN, Janaina; MARIM, Beatriz M.; KISHIMA, João Otávio F.; MALI, Suzana. Surface Modification of Cellulose from Oat Hull with Citric Acid Using Ultrasonication and Reactive Extrusion Assisted Processes. **Polysaccharides**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 218-233, 1 abr. 2021. MDPI AG.  
<http://dx.doi.org/10.3390/polysaccharides2020015>.

GORNALL, Joanne L.; TERENTJEV, Eugene M. Helix-coil transition of gelatin: Helical morphology and stability. **Soft Matter**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 544–549, 2008. DOI: 10.1039/b713075a.

GOUDIE, K. J.; MCCREATH, S. J.; PARKINSON, J. A.; DAVIDSON, C. M.; LIGGAT, J. J.. Investigation of the influence of pH on the properties and morphology of gelatin hydrogels. **Journal Of Polymer Science**, [S.L.], v. 61, n. 19, p. 2316-2332, 15 jun. 2023. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.20230141>.

Governo do Estado do Rio Grande do Sul. RELATÓRIO ESTIAGEM N o 05/2022 – SEAPDR. 2022. Elaborada pela Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural. Disponível em:  
<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202204/04103728-relatorio-estiagem-05.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2022.

GRABOWSKA-POLANOWSKA, Beata; GARBOWSKI, Tomasz; BAR-MICHALCZYK, Dominika; KOWALCZYK, Agnieszka. The benefits of synthetic or natural hydrogels application in agriculture: An overview article. **Journal of Water and Land Development**, [S. l.], v. 51, p. 208–224, 2021. DOI: 10.24425/jwld.2021.139032.

GULREZ, Syed K. H.; AL-ASSAF, Saphwan; O, Glyn. Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. **Progress In Molecular And Environmental Bioengineering - From Analysis And Modeling To Technology Applications**, [S.L.], v. 1, n. 5, p. 117-150, 1 ago. 2011. InTech.  
<http://dx.doi.org/10.5772/24553>.

GOU, Pan; YE, Lin; ZHAO, Xiaowen. Fabrication of all-starch-based hydrogels as eco-friendly water-absorbent resin: structure and swelling behaviors. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 253, p. 127646, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127646>.

GUO, Liang; COLBY, Ralph H.; LUSIGNAN, Charles P.; WHITESIDES, Thomas H. Kinetics of triple helix formation in semidilute gelatin solutions. **Macromolecules**, [S. l.], v. 36, n. 26, p. 9999–10008, 2003. DOI: 10.1021/ma034264s.

GYLES, Desireé Alesa; CASTRO, Lorena Diniz; SILVA, José Otávio Carréra; RIBEIRO-COSTA, Roseane Maria. A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 88, p. 373–392, 2017. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.01.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.027>.

HABIBI, Hossein; KHOSRAVI-DARANI, Kianoush. Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 10, p. 130–140, 2017. DOI: 10.1016/j.bcab.2017.02.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2017.02.013>.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010. DOI: 10.1021/cr900339w.

HASSAN, Enas A.; HASSAN, Mohammad L.; OKSMAN, Kristiina. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 76–82, 2011.

HASSAN, Nurfarhana; AHMAD, Tahir; ZAIN, Norhidayu M.; AWANG, Siti Rahmah. Identification of bovine, porcine and fish gelatin signatures using chemometrics fuzzy graph method. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1–10, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-89358-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89358-2>.

HASAN, Reem; SUMNU, Gulum; SAHIN, Serpil; OZ, Emel; OZ, Fatih. The Effects of Citric Acid Crosslinking on Fabrication and Characterization of Gelatin/Curcumin-Based Electrospun Antioxidant Nanofibers. **Antioxidants**, [S.L.], v. 12, n. 7, p. 1387, 5 jul. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox12071387>.

HAUG, I. J.; DRAGET, K. I. Gelatin. *Handbook of Hydrocolloids: Second Edition*, [S. l.], p. 142–163, 2009. DOI: 10.1533/9781845695873.142.

Hazirah, M.; Isa, M. I. N.; Sarbon, N. M. Effect of Xanthan Gum on the Physical and Mechanical Properties of Gelatin-Carboxymethyl Cellulose Film Blends. **Food Packag. Shelf Life**. 2016, 9, 55–63.

HEINZE, Thomas. *Cellulose: Structure and Properties*. [S. l.], 2015. DOI: 10.1007/12.

HERMANEK, Petr; RATHORE, Jitendra Singh; ALOISI, Valentina; CARMIGNATO, Simone. *Principles of X-ray computed tomography*. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1007/978-3-319-59573-3\_2.

HOLTZAPPLE, M. T. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, [S. l.], p. 998–1007, 2003. DOI: 10.1016/B0-12-227055-X/00185-1. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012227055X001851><http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227055X001851>.

ISHAK, Wan Hafizi Wan; ROSLI, Noor Afizah; AHMAD, Ishak; RAMLI, Suria; AMIN, Mohd Cairul Iqbal Mohd. Drug delivery and in vitro biocompatibility studies of gelatin-nanocellulose smart hydrogels cross-linked with gamma radiation. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 15, p. 7145-7157, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.095>.

JABS, Andreas. Determination of Secondary Structure in Proteins by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Disponível em: [https://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE\\_FTIR.html#:~:text=The%20amide%20%20band%20\(between,This%20band%20is%20conformationally%20sensitive..](https://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html#:~:text=The%20amide%20%20band%20(between,This%20band%20is%20conformationally%20sensitive..) Acesso em: 02 jan. 2024.

JALAL, Asif; KIRAN, Ravi. Quantifying the water donation potential of commercial and corn starch hydrogels in a cementitious matrix. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 24, p. 4336-4352, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.031>.

JANE, Jay-Lin. Starch: structure and properties. In: TOMASIK, Piotr. Chemical and Functional Properties of Food Saccharides. Nova Iorque: Crc Press, 2003. p. 440.

JAYARAMUDU, Tippabattini; KO, Hyun-U; KIM, Hyun Chan; KIM, Jung Woong; KIM, Jaehwan. Swelling Behavior of Polyacrylamide–Cellulose Nanocrystal Hydrogels: swelling kinetics, temperature, and ph effects. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 13, p. 2080, 28 jun. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12132080>.

JUNLAPONG, Kanda; MAIJAN, Pattarawadee; CHAIBUNDIT, Chiraphon; CHANTARAK, Sirinya. Effective adsorption of methylene blue by biodegradable superabsorbent cassava starch-based hydrogel. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 158, p. 258-264, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.247>.

KABIR, S. M. Fiju.; SIKDAR, Partha P.; HAQUE, B.; BHUIYAN, M. A. Rahma.; ALI, A.; ISLAM, M. N. Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. **Progress in Biomaterials**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 153–174, 2018. DOI: 10.1007/s40204-018-0095-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>.

KAITH, Balbir Singh; SINGH, Anjali; SHARMA, Amit Kumar; SUD, Dhiraj. Hydrogels: Synthesis, Classification, Properties and Potential Applications—A Brief Review. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 29, n. 12, p. 3827–3841, 2021. DOI: 10.1007/s10924-021-02184-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02184-5>.

KALHAPURE, Aniket; KUMAR, Rajeew; SINGH, V. P.; PANDEY, D. S. Hydrogels: A boon for increasing agricultural productivity in water-stressed environment. **Current Science**, [S. l.], v. 111, n. 11, p. 1773–1779, 2016. DOI: 10.18520/cs/v111/i11/1773-1779.

KARADAG, Erdener; SARAYDIN, Dursun. Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers. **Turkish Journal Of Chemistry**, Aidim, v. 26, n. 6, p. 863-875, jan. 2002.

KAROYO, Abdalla H.; WILSON, Lee D.. A Review on the Design and Hydration Properties of Natural Polymer-Based Hydrogels. *Materials*, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 1095, 26 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14051095>.

KAUR, Prabhpreet; AGRAWAL, Ruchi; PFEFFER, Frederick M.; WILLIAMS, Richard; BOHIDAR, Himadri B.. Hydrogels in Agriculture: prospects and challenges. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 31, n. 9, p. 3701-3718, 7 abr. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-023-02859-1>.

KASWALA, Anand; DUBEY, Pramod Kumar; NEETHU, T. M.; DUBEY, P. K.; KASWALA, A. R. Organic farming for climate smart horticulture Prospects and Applications of Hydrogel Technology in Agriculture. **Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci**, [S. I.], v. 7, n. 5, p. 3155–3162, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.369>.

KHAN, Munir Ahmad; AZAD, Abul Kalam; SAFDAR, Muhammad; NAWAZ, Asif; AKHLAQ, Muhammad; PAUL, Pijush; HOSSAIN, Md. Kamal; RAHMAN, Md. Habibur; BATY, Roua S.; EL-KOTT, Attalla F.. Synthesis and Characterization of Acrylamide/Acrylic Acid Co-Polymers and Glutaraldehyde Crosslinked pH-Sensitive Hydrogels. **Gels**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 47, 9 jan. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/gels8010047>.

KHATAMI, Mohammad Hassan; BARBER, William; DE HAAN, Hendrick W. Using geometric criteria to study helix-like structures produced in molecular dynamics simulations of single amylose chains in water. **RSC Advances**, [S. I.], v. 11, n. 20, p. 11992–12002, 2021. DOI: 10.1039/d1ra00071c.

KHUSHBU; WARKAR, Sudhir G.; KUMAR, Anil. Synthesis and assessment of carboxymethyl tamarind kernel gum based novel superabsorbent hydrogels for agricultural applications. **Polymer**, [S. I.], v. 182, n. September, 2019. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121823.

KIM, Sangjoon; IYER, Ganesh; NADARAJAH, Arunan; FRANTZ, Jonathan M.; SPONGBERG, Alison L.. Polyacrylamide Hydrogel Properties for Horticultural Applications. **International Journal Of Polymer Analysis And Characterization**, [S.L.], v. 15, n. 5, p. 307-318, 23 jul. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1023666x.2010.493271>.

KIPCAK, Azmi Seyhun; ISMAIL, Osman; DOYMAZ, Ibrahim; PISKIN, Sabriye. Good paper for swelling studies and swelling models Modeling and Investigation of the Swelling Kinetics of Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogel. **Journal of Chemistry**, [S. I.], v. 2014, 2014.

KLEIN, Miri; POVERENOV, Elena. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020. DOI: 10.1002/jsfa.10274.

KLEMM, Dieter; HEUBLEIN, Brigitte; FINK, Hans Peter; BOHN, Andreas. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte*

KRIPOTOU, Sotiria; STEFANOPOULOU, Evdokia; CULEBRAS-MARTÍNEZ, Maria; MORALES-ROMÁN, Rosa M.; FERRER, Gloria Gallego; KYRITSIS, Apostolos. Water dynamics and thermal properties of tyramine-modified hyaluronic acid - Gelatin hydrogels. *Polymer*, [S.L.], v. 178, p. 121598, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121598>.

KUMAR GUPTA, Praveen; SAI RAGHUNATH, Shreeya; VENKATESH PRASANNA, Deepali; VENKAT, Priyadharsini; SHREE, Vidhya; CHITHANANTHAN, Chandrananthi; CHOUDHARY, Shreya; SURENDER, Krithika; GEETHA, Keerthana. An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. *Cellulose*, [S. I.], p. 1–21, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.84727.

KUZEMA, P. O.; STAVINSKAYA, O. N.; LAGUTA, I. V.; KAZAKOVA, O. A.. Thermogravimetric study of water affinity of gelatin materials. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, [S.L.], v. 122, n. 3, p. 1231-1237, 2 jul. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4823-6>.

LAVOYER, Fábila Carolina Gonçalves; GABAS, Ana Lúcia; OLIVEIRA, Wanderley Pereira; TELIS-ROMERO, Javier. Study of adsorption isotherms of green coconut pulp. *Food Science And Technology*, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 68-74, 8 mar. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612013005000017>.

LI, Jinlong; JIA, Xin; YIN, Lijun. Hydrogel: Diversity of Structures and Applications in Food Science. *Food Reviews International*, [S. I.], v. 37, n. 3, p. 313–372, 2021. DOI: 10.1080/87559129.2020.1858313. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1858313>.

LI, Tian Tian; FENG, Lian Fang; GU, Xue Ping; ZHANG, Cai Liang; WANG, Pan; HU, Guo Hua. Intensification of Polymerization Processes by Reactive Extrusion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [S. I.], v. 60, n. 7, p. 2791–2806, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05078.

LI, Yan; LIN, Milo; DAVENPORT, James W. Ab initio studies of cellulose I: Crystal structure, intermolecular forces, and interactions with water. *Journal of Physical Chemistry C*, [S. I.], v. 115, n. 23, p. 11533–11539, 2011. DOI: 10.1021/jp2006759.

LI, Ziyuan; ZHOU, Yanzi; LI, Tianyue; ZHANG, Junji; TIAN, He. Stimuli-responsive hydrogels: **Fabrication and biomedical applications**. *View*, [S. I.], v. 3, n. 2, p. 20200112, 2022. DOI: 10.1002/viw.20200112.

LIN-VIEN, Daimay; COLTHUP, Norman B.; FATELEY, William G.; GRASSELLI, Jeanette G.. Alkanes. *The Handbook Of Infrared And Raman Characteristic Frequencies Of Organic Molecules*, [S.L.], p. 9-28, 1991. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-057116-4.50008-0>.

LIGUORI, Anna; URANGA, Jone; PANZAVOLTA, Silvia; GUERRERO, Pedro; LACABA, Koro de; FOCARETE, Maria Letizia. Electrospinning of Fish Gelatin Solution Containing Citric Acid: an environmentally friendly approach to prepare

crosslinked gelatin fibers. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 17, p. 2808, 1 set. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12172808>.

LIU, Sihang; TANG, Jingyi; JI, Fangqin; LIN, Weifeng; CHEN, Shengfu. Recent Advances in Zwitterionic Hydrogels: Preparation, Property, and Biomedical Application. **Gels**, [S. I.], v. 8, n. 1, 2022. DOI: 10.3390/gels8010046.

LU, Hongjia; GUI, Yu; ZHENG, Longhui; LIU, Xiong. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, [S. I.], v. 50, n. 1, p. 121–128, 2013. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.10.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.013>.

MADDUMA-BANDARAGE, Ujith S. K.; MADIHALLY, Sundararajan V. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. I.], v. 138, n. 19, p. 1–23, 2021. DOI: 10.1002/app.50376.

MAHINROOSTA, Mostafa; JOMEH FARSANGI, Zohreh; ALLAHVERDI, Ali; SHAKOORI, Zahra. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, [S. I.], v. 8, p. 42–55, 2018. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.02.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>.

MALIK, Ritu; WARKAR, Sudhir G.; SAXENA, Reena. Carboxy-methyl tamarind kernel gum based bio-hydrogel for sustainable agronomy. **Materials Today Communications**, [S.L.], v. 35, p. 105473, jun. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105473>.

MANUEL, Manju; JENNIFER, Anvil. A Review on Starch and Cellulose-Enhanced Superabsorbent Hydrogel. **Journal Of Chemical Reviews**, [S.L.], n. , p. 183-203, fev. 2023. Sami Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.22034/jcr.2023.382452.1209>.

MARIM, Beatriz Marjorie; MANTOVAN, Janaina; Pereira, Jéssica F; Debiagi, Flavia; MALI, Suzana . Sustainable process based on reactive extrusion to modify cellulose from oat hull with sodium trimetaphosphate and tartaric acid. **Polymer Bulletin**, 18 maio 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04825-2>.

MARIM, Beatriz Marjorie; MANTOVAN, Janaina; GIL-GIRALDO, Gina Alejandra; PEREIRA, Jéssica Fernanda; SIMÕES, Bruno Matheus; YAMASHITA, Fabio; MALI, Suzana. Reactive Extrusion-Assisted Process to Obtain Starch Hydrogels through Reaction with Organic Acids. **Polysaccharides**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 792-803, 5 dez. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polysaccharides3040046>.

MARIM, Beatriz M; MANTOVAN, Janaina; GIRALDO, Gina Ag; MALI, Suzana. Environmentally friendly process based on a combination of ultrasound and peracetic acid treatment to obtain cellulose from orange bagasse. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 96, n. 3, p. 630-638, 6 out. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6576>.

MARIOD, Abdalbasit Adam; ADAM, Hadia Fadol. Review: Gelatin, source, extraction and industrial applications. **Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 135–147, 2013.

MARTÍNEZ-RUVALCABA, Agustín; BECERRA-BRACAMONTES, Fausto; SÁNCHEZ-DÍAZ, Juan C.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, Alejandro. Polyacrylamide-gelatin polymeric networks: effect of ph and gelatin concentration on the swelling kinetics and mechanical properties. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 62, n. 4, p. 539-548, 11 jan. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-008-0037-4>.

MENDONÇA, Amanda; MORAIS, Paula V.; PIRES, Ana Cecilia; CHUNG, Ana Paula; OLIVEIRA, Paulo Venda. A review on the importance of microbial biopolymers such as xanthan gum to improve soil properties. **Applied Sciences** (Switzerland), [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1–14, 2021. DOI: 10.3390/app11010170.

MENZEL, Carolin; OLSSON, Erik; PLIVELIC, Tomás S.; ANDERSSON, Roger; JOHANSSON, Caisa; KUKTAITE, Ramune; JÄRNSTRÖM, Lars; KOCH, Kristine. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 96, n. 1, p. 270-276, jul. 2013. Elsevier BV.

MILOTSKYI, Romain; SZABÓ, László; TAKAHASHI, Kenji; BLIARD, Christophe. Chemical Modification of Plasticized Lignins Using Reactive Extrusion. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. September, p. 1–9, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00633.

MOAD, Graeme. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* (Oxford), [S. l.], v. 36, n. 2, p. 218–237, 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>.

MOON, Robert J.; MARTINI, Ashlie; NAIRN, John; SIMONSEN, John; YOUNGBLOOD, Jeff. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. [s.l: s.n.]. v. 40 DOI: 10.1039/c0cs00108b.

MOTAMEDI, Elaheh; SAFARI, Marzieh; SALIMI, Mehri. Improvement of tomato yield and quality using slow release NPK fertilizers prepared by carnauba wax emulsion, starch-based latex and hydrogel nanocomposite combination. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 1-17, 10 jul. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-38445-7>.

NAKAMURA, Yasunori. Starch: Metabolism and structure. *Starch: Metabolism and Structure*, [S. l.], p. 1–451, 2015. DOI: 10.1007/978-4-431-55495-0.

NAKAMURA, Yasunori; KAINUMA, Keiji. On the cluster structure of amylopectin. **Plant Molecular Biology**, [S. l.], v. 108, n. 4–5, p. 291–306, 2022. DOI: 10.1007/s11103-021-01183-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11103-021-01183-3>.

NAZREEN, Aqila Zulaikha; JAI, Junaidah; ALI, Sherif Abdulbari; MANSHOR, Norasmah Mohamed. Moisture Adsorption Isotherm Model for Edible Food Film Packaging – A Review. **Scientific Research Journal**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 221, 28

ago. 2020. UiTM Press, Universiti Teknologi MARA.  
<http://dx.doi.org/10.24191/srj.v17i2.10160>.<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.044>.

New York: Springer, 1997. p. 1-320.

NOOR, Nor Qhairul Izzreen Mohd et al. Application of green technology in gelatin extraction: A review. **Processes**, [S. I.], v. 9, n. 12, 2021. DOI: 10.3390/pr9122227.

NORDIN, Nurul Aida; RAHMAN, Norizah Abdul; TALIP, Norhashidah; YACOB, Norzita. Citric Acid Cross-Linking of Carboxymethyl Sago Starch Based Hydrogel for Controlled Release Application. **Macromolecular Symposia**, [S. I.], v. 382, n. 1, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1002/masy.201800086.

O'BRIEN, Stephen; WANG, Ya-Jane; VERVAET, Chris; REMON, Jean Paul. Starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 76, n. 4, p. 557-566, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.024>.

OLADOSU, Yusuff; RAFII, Mohd Y.; AROLU, Fatai; CHUKWU, Samuel Chibuike; SALISU, Monsuru Adekunle; FAGBOHUN, Ifeoluwa Kayode; MUFTAUDEEN, Taoheed Kolawole; SWARAY, Senesie; HALIRU, Bello Sani. Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. **Horticulturae**, [S. I.], v. 8, n. 7, p. 1–17, 2022. DOI: 10.3390/horticulturae8070605.

OLADOSU, Yusuff; RAFII, Mohd Y.; SAMUEL, Chukwu; FATAI, Arolu; MAGAJI, Usman; KAREEM, Isiaka; KAMARUDIN, Zarifh Shafika; MUHAMMAD, Isma'ila; KOLAPO, Kazeem. Drought Resistance in Rice from Conventional to Molecular Breeding: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. I.], v. 20, n. 14, 2019. DOI: 10.3390/ijms20143519.

OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.e.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L.A.. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 87, n. 4, p. 2614-2618, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.035>.

PARHI, Rabinarayan. Cross-linked hydrogel for pharmaceutical applications: A review. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, [S. I.], v. 7, n. 4, p. 515–530, 2017. DOI: 10.15171/apb.2017.064. Disponível em: <https://doi.org/10.15171/apb.2017.064>.

PATEL, Jwala; MAJI, Biswajit; MOORTHY, N. S. Har. Narayana; MAITI, Sabyasachi. Xanthan gum derivatives: Review of synthesis, properties and diverse applications. **RSC Advances**, [S. I.], v. 10, n. 45, p. 27103–27136, 2020. DOI: 10.1039/d0ra04366d.

PEREIRA, Jéssica Fernanda; MARIM, Beatriz Marjorie; MALI, Suzana. Chemical Modification of Cellulose Using a Green Route by Reactive Extrusion with Citric and Succinic Acids. **Polysaccharides**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 292-305, 13 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polysaccharides3010017>.

Pereira JF, Marim BM, Simões BM, Yamashita F, Mali S. Hydrogels based on gelatin, xanthan gum, and cellulose obtained by reactive extrusion and thermopressing processes. **Prep Biochem Biotechnol**. 2023;53(8):942-953. doi: 10.1080/10826068.2022.2162921. Epub 2023 Jan 2. PMID: 36592021.

PÉREZ, Serge; BERTOFT, Eric. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Staerke**, [S. l.], v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010. DOI: 10.1002/star.201000013.

PETRI, Denise F. S. Xanthan gum: A versatile biopolymer for biomedical and technological applications. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 23, 2015. DOI: 10.1002/app.42035.

PITA-LÓPEZ, María Luisa; FLETES-VARGAS, Gabriela; ESPINOSA-ANDREWS, Hugo; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, Rogelio. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 145, n. November 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110176.

POPPE, J.. Gelatin. In: IMESON, Alan P.. Thickening and Gelling Agents for Food.

QAMRUZZAMAN, Md; AHMED, Firoz; MONDAL, Md Ibrahim H. An Overview on Starch-Based Sustainable Hydrogels: Potential Applications and Aspects. [s.l.] : **Springer US**, 2022. v. 30 DOI: 10.1007/s10924-021-02180-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02180-9>.

RATHNA, G. V. N.; RAO, D. V. Mohan; CHATTERJI, P. R.. Hydrogels of Gelatin-Sodium Carboxymethyl Cellulose: synthesis and swelling kinetics. **Journal Of Macromolecular Science**, Part A, [S.L.], v. 33, n. 9, p. 1199-1207, set. 1996. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10601329608010914>.

RAVAL, Nidhi; MAHESHWARI, Rahul; KALYANE, Dnyaneshwar; YOUNGREN-ORTIZ, Susanne R.; CHOUGULE, Mahavir B.; TEKADE, Rakesh K. Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>.

ROBYT, John F. Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1007/978-3-540-30429-6\_35.

ROCKLAND, Louis B. Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40° C. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 1375–1376, 1960. DOI: 10.1021/ac60166a055.

ROCKSTRÖM, Johan; LANNERSTAD, Mats; FALKENMARK, Malin. Assessing the water challenge of a new green revolution in developing countries. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [S. l.], v. 104, n. 15, p. 6253–6260, 2007. DOI: 10.1073/pnas.0605739104.

SABADINI, Rodrigo C.; FERNANDES, Mariana; BERMUDEZ, Verónica de Zea; PAWLICKA, Agnieszka; SILVA, Maria M.. Eco-friendly superabsorbent hydrogels based on starch, gellan gum, citric acid, and nanoclays for soil humidity control.

**Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 41, p. 1-10, 11 ago. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.52998>.

SAHAR, Fariha; RIAZ, Amina; MALIK, Nadia Shamshad; GOHAR, Nitasha; RASHEED, Ayesha; TULAIN, Ume Ruqia; ERUM, Alia; BARKAT, Kashif; BADSHAH, Syed Faisal; SHAH, Sayyed Ibrahim. Design, characterization and evaluation of gelatin/carboxymethyl cellulose hydrogels for effective delivery of ciprofloxacin. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 80, n. 11, p. 12271-12299, 23 dez. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-022-04657-6>.

SALAHUDDIN, Bidita; WANG, Shuo; SANGIAN, Danial; AZIZ, Shazed; GU, Qi. Hybrid Gelatin Hydrogels in Nanomedicine Applications. **ACS Applied Bio Materials**, [S. I.], v. 4, n. 4, p. 2886–2906, 2021. DOI: 10.1021/acsabm.0c01630.

SANTOS, Jucilene Sena dos; BIDUSKI, Bárbara; COLUSSI, Rosana; PINTO, Vania Zanella; SANTOS, Luciana Ruschel dos. Hydrogel properties of non-conventional starches from guabiju, pinhão, and uvaia seeds. **Food Research International**, [S.L.], v. 173, p. 113243, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113243>.

SARMAH, Dimpee; KARAK, Niranjan. Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 13, p. 1-12, 12 set. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.48495>.

SELEIMAN, Mahmoud F.; AL-SUHAIBANI, Nasser; ALI, Nawab; AKMAL, Mohammad; ALOTAIBI, Majed; REFAY, Yahya; DINDAROGLU, Turgay; ABDUL-WAJID, Hafiz Haleem; BATTAGLIA, Martin Leonardo. Drought stress impacts on plants and different approaches to alleviate its adverse effects. **Plants**, [S. I.], v. 10, n. 2, p. 1–25, 2021. DOI: 10.3390/plants10020259.

SHAFAGH, Nima; SABZI, Mohammad; AFSHARI, Mohammad Javad. Development of pH-sensitive and antibacterial gelatin/citric acid/Ag nanocomposite hydrogels with potential for biomedical applications. **Journal Of Polymer Research**, [S.L.], v. 25, n. 12, p. 1-8, 17 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-018-1661-9>.

SHARMA, Loveleen; SHARMA, Harish Kumar; SAINI, Charanjiv Singh. Edible films developed from carboxylic acid cross-linked sesame protein isolate: barrier, mechanical, thermal, crystalline and morphological properties. **Journal Of Food Science And Technology**, [S.L.], v. 55, n. 2, p. 532-539, 18 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-017-2962-4>.

SHOULDERS, Matthew D.; RAINES, Ronald T. Collagen structure and stability. *Annual Review of Biochemistry*, [S. I.], v. 78, p. 929–958, 2009. DOI: 10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833.

SIM, D. H. H.; TAN, I. A. W.; LIM, L. L. P.; HAMEED, B. H. Encapsulated biochar-based sustained release fertilizer for precision agriculture: A review. *Journal of Cleaner Production*, [S. I.], v. 303, p. 127018, 2021. DOI:

10.1016/j.jclepro.2021.127018. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127018>.

SIMÕES, Bruno Matheus; CAGNIN, Caroline; YAMASHITA, Fabio; OLIVATO, Juliana Bonametti; GARCIA, Patrícia Salomão; DE OLIVEIRA, Suzana Mali; EIRAS GROSSMANN, Maria Victória. Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **Lwt**, [S. I.], v. 125, p. 108950, 2020. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108950. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950>.

SINGH, Shailesh Kumar; DHYANI, Archana; JUJAL, Divya. Hydrogel: preparation, characterization and applications. **The Pharma Innovation**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 25-32, maio 2017

SINGHVI, Mamata S.; GOKHALE, Digambar V. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, [S. I.], v. 103, n. 23–24, p. 9305–9320, 2019. DOI: 10.1007/s00253-019-10212-7.

SIYAMAK, Samira; LAYCOCK, Bronwyn; LUCKMAN, Paul. Synthesis of starch graft-copolymers via reactive extrusion: Process development and structural analysis. **Carbohydrate Polymers**, [S. I.], v. 227, p. 115066, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115066. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115066>.

SKOPINSKA-WISNIEWSKA, Joanna; TUSZYNSKA, Marta; OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, Ewa. Comparative Study of Gelatin Hydrogels Modified by Various Cross-Linking Agents. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 396, 14 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14020396>.

SKRZYPCZAK, Dawid; MIKULA, Katarzyna; KOSSIŃSKA, Nina; WIDERA, Bartosz; WARCHOŁ, Jolanta; MOUSTAKAS, Konstantinos; CHOJNACKA, Katarzyna; WITEK-KROWIAK, Anna. Biodegradable hydrogel materials for water storage in agriculture-review of recent research. **Desalination and Water Treatment**, [S. I.], v. 194, n. June 2019, p. 324–332, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25436.

SMITH, Brian C. **Infrared Spectral Interpretation**: a systematic approach. Boca Raton: Crc Press, 1998. 228 p.

TANAN, Warunee; PANICHPAKDEE, Jate; SUWANAKOOD, Pitchayaporn; SAENGSUWAN, Sayant. Biodegradable hydrogels of cassava starch-g-polyacrylic acid/natural rubber/polyvinyl alcohol as environmentally friendly and highly efficient coating material for slow-release urea fertilizers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. I.], v. 101, p. 237–252, 2021. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.06.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.008>.

TAY, Jia Wei; CHOE, Dong Hwan; MULCHANDANI, Ashok; RUST, Michael K. Hydrogels: From Controlled Release to a New Bait Delivery for Insect Pest Management. **Journal of Economic Entomology**, [S. I.], v. 113, n. 5, p. 2061–2068, 2020. DOI: 10.1093/jee/toaa183.

TETLOW, Ian J.; BERTOFT, Eric. A review of starch biosynthesis in relation to the building block-backbone model. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 21, n. 19, p. 1–37, 2020. DOI: 10.3390/ijms21197011.

TIAMWONG, Supattra; YUKHAJON, Pratchayaporn; NOISONG, Pittayagorn; SUBSADSANA, Maliwan; SANSUK, Sira. Eco-Friendly Starch Composite Supramolecular Alginate–Ca<sup>2+</sup> Hydrogel as Controlled-Release P Fertilizer with Low Responsiveness to Multiple Environmental Stimuli. **Gels**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 204, 7 mar. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/gels9030204>.

TIMOTEO-CRUZ, Beatriz; TORRES-BLANCAS, Teresa. Valorization of Superabsorbent Polymers From Used. [S. l.], v. 5, n. 4, p. 105–117, 2017. DOI: 10.5281/zenodo.569984.

TISSERAT, B.; SELLING, G. W.; BYARS, J. A.; STUFF, A.. Instrumental Physical Analysis of Microwaved Glycerol Citrate Foams. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 291-298, 28 out. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0376-3>.

TREESUPPHARAT, W.; ROJANAPANTHU, P.; SIANGSANOH, C.; MANUSPIYA, H.; UMMARTYOTIN, S.. Synthesis and characterization of bacterial cellulose and gelatin-based hydrogel composites for drug-delivery systems. **Biotechnology Reports**, [S.L.], v. 15, p. 84-91, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2017.07.002>.

ULINIUC, A.; HAMAIDE, T.; POPA, M.; BăCăltă, S.. Modified Starch-Based Hydrogels Cross-Linked with Citric Acid and their use as Drug Delivery Systems for Levofloxacin. **Soft Materials**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 483-493, out. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1539445x.2012.710698>.

ULLAH, Faheem; OTHMAN, Muhammad Bisyrul Hafi; JAVED, Fatima; AHMAD, Zulkifli; AKIL, Hazizan Md. Classification, processing and application of hydrogels: A review. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 57, p. 414–433, 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2015.07.053. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>.

URANGA, Jone; NGUYEN, Bach T.; SI, Trung Trang; GUERRERO, Pedro; LACABA, Koro de. The Effect of Cross-Linking with Citric Acid on the Properties of Agar/Fish Gelatin Films. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 291, 2 fev. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12020291>.

URLACHER, B.; NOBLE, O.. Xantham Gum. In: IMESON, Alan P.. Thickening and Gelling Agents for Food. New York: Springer, 1997. p. 1-320.

VARGHESE, Sandhya Alice; RANGAPPA, Sanjay Mavinkere; SIENGCHIN, Suchart; PARAMESWARANPILLAI, Jyotishkumar. **Natural polymers and the hydrogels prepared from them**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1>.

VERGNES, Bruno; BERZIN, Françoise. Modeling of reactive systems in twin-screw extrusion: challenges and applications. **Comptes Rendus Chimie**, [S. l.], v. 9, n. 11–12, p. 1409–1418, 2006. DOI: 10.1016/j.crci.2006.07.006.

WANG, Chang Sheng; NATALE, Giovanniantonio; VIRGILIO, Nick; HEUZEY, Marie Claude. Synergistic gelation of gelatin B with xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 60, p. 374–383, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.03.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.043>.

WEI, Wenguang; WU, Min; XU, Huihuang; ZHANG, Xun; REN, Weike. Modulation of the properties of starch gels by a one-step extrusion modification method based on Ca<sup>2+</sup>-citric acid synergistic crosslinking. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 257, p. 128607, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128607>.

WU, Hejun; LEI, Yanlin; LU, Junyu; ZHU, Rui; XIAO, Di; JIAO, Chun; XIA, Rui; ZHANG, Zhiqing; SHEN, Guanghui; LIU, Yuntao. Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 97, p. 105208, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208>.

XIONG, Hongran; PENG, Hui; YE, Xi'e; KONG, Yanrong; WANG, Na; YANG, Fenghong; MENI, Ben-Hur; LEI, Ziqiang. High salt tolerance hydrogel prepared of hydroxyethyl starch and its ability to increase soil water holding capacity and decrease water evaporation. **Soil And Tillage Research**, [S.L.], v. 222, p. 105427, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2022.105427>.

XU, Chunli; CAO, Lidong; BILAL, Muhammad; CAO, Chong; ZHAO, Pengyue; ZHANG, Hongjun; HUANG, Qiliang. Multifunctional manganese-based carboxymethyl chitosan hydrogels for pH-triggered pesticide release and enhanced fungicidal activity. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 262, n. December 2020, p. 117933, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117933. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117933>.

XU, Enbo; CAMPANELLA, Osvaldo H.; YE, Xingqian; JIN, Zhengyu; LIU, Donghong; BEMILLER, James N.. Advances in conversion of natural biopolymers: a reactive extrusion (rex) enzyme-combined strategy for starch/protein-based food processing. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 99, p. 167-180, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.018>.

YE, Jiangping; LUO, Shunjing; HUANG, Ao; CHEN, Jun; LIU, Chengmei; MCCLEMENTS, David Julian. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: a new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 92, p. 135-142, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.064>.

YOUSUF, Abu; PIROZZI, Domenico; SANNINO, Filomena. Fundamentals of lignocellulosic biomass. [s.l.] : INC, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>.

ZAINAL, Sarah Husnaini; MOHD, Nurul Hanisah; SUHAILI, Nabilah; ANUAR, Farah Hannan; LAZIM, Azwan Mat; OTHAMAN, Rizafizah. Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 10, p. 935–952, 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.12.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.012>.

ZENG, Yining; HIMMEL, Michael E.; DING, Shi You. Visualizing chemical functionality in plant cell walls Mike Himmel. **Biotechnology for Biofuels**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–16, 2017. DOI: 10.1186/s13068-017-0953-3.

Zhang, W., Mu, X., Xu, Y., Ma, G., & Lei, Z. (2024). Research progress of environment-responsive hydrogel applications in agriculture. **Express Polymer Letters**, 18(2), 193-213. doi:<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.14>

ZHUANG, Chen; SHI, Chengmei; TAO, Furong; CUI, Yuezhi. Honeycomb structural composite polymer network of gelatin and functional cellulose ester for controlled release of omeprazole. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 105, p. 1644-1653, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.019>.