

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADRIELLE CRISTINA DOS REIS

HIDROGEIS BASEADOS EM GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO
COMO SUPORTE PARA ZnO E PARA O CRESCIMENTO DE BACTÉRIAS VISANDO
SISTEMAS DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

PONTA GROSSA
2026

ADRIELLE CRISTINA DOS REIS

HIDROGEIS BASEADOS EM GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO
COMO SUPORTE PARA ZnO E PARA O CRESCIMENTO DE BACTÉRIAS VISANDO
SISTEMAS DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Tese de Doutorado apresentada como requisito para a
obtenção do título de Doutora em Química no Programa
de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual
de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana.
Coorientadores: Prof. Dr. Marcos Pileggi
Prof.^a Dr.^a Michele K. Lima Tenório

PONTA GROSSA
2026

R374 Reis, Adrielle Cristina dos
Hidrogéis baseados em goma arábica e farelo da casca de pinhão como suporte para ZnO e para o crescimento de bactérias visando sistemas de remoção do corante azul de metileno / Adrielle Cristina dos Reis. Ponta Grossa, 2026.
119 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Pileggi.
Coorientadora: Profa. Dra. Michele Karoline Lima-tenório.

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Nanopartículas. 4. Imobilização microbiana. 5. Tratamento de efluentes. I. Viana, Adriano Gonçalves. II. Pileggi, Marcos. III. Lima-tenório, Michele Karoline. IV. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. V.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

ADRIELLE CRISTINA DOS REIS

“HIDROGEIS BASEADOS EM GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO COMO SUPORTE PARA ZnO E PARA O CRESCIMENTO DE BACTÉRIAS VISANDO SISTEMAS DE REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANO GONCALVES VIANA**
Data: 11/09/2026 14:09:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana (Orientador)
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **JULIANA REGINA KLOSS**
Data: 11/09/2026 15:08:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Juliana Regina Kloss
UTFPR/PR

Documento assinado digitalmente
 **RODRIGO VASSOLER SERRATO**
Data: 11/09/2026 15:36:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Vassoler Serrato
UFPR/PR

Documento assinado digitalmente
 **JESIANE STEFANIA DA SILVA BATISTA**
Data: 11/09/2026 14:15:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Jesiane Stefania da Silva Batista
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **SANDRO XAVIER DE CAMPOS**
Data: 11/09/2026 18:10:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR

Ponta Grossa, 10 de setembro de 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por sempre me apoiar, por ser sempre paciente e por toda a educação que me ofereceram. Em especial à minha mãe, Dulcileia Ana dos Reis, e aos meus avós, Ana Francisca Santana Reis e Domingos José dos Reis, por todo o sacrifício que fizeram pelos meus estudos.

Agradeço ao meu noivo, André Luis Kerek, por me acompanhar durante essa jornada, por compartilhar comigo os melhores e piores momentos e por me incentivar e apoiar em minhas decisões.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana, por toda a ajuda, os ensinamentos e as conversas durante esse período em que estive sob sua orientação.

Agradeço aos meus coorientadores, Prof.^a Dr^a Michele Karoline Lima Tenório e Prof. Dr. Marcos Pileggi, pelo auxílio e pelas orientações.

Agradeço aos amigos que me aguentaram e me ajudaram durante esse período, em especial a Francielle Lopes e o Thiago Mendanha Cruz, por toda a amizade, conversa e ajuda.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia e Caracterização e Modelagem - LEsCaM pelos momentos no laboratório, pelas risadas e pela amizade.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-graduação em Química pela concessão de estrutura e pela oportunidade.

Agradeço a todos os que me auxiliaram nas análises deste trabalho. Em especial, ao José Eduardo Bida de Menezes, que me ajudou com os ensaios microbiológicos; ao Prof. Dr. Luiz Antônio Pinheiro, pela ajuda na realização e na interpretação dos ensaios mecânicos; à Prof. Juliana Regina Kloss e à Yane Honorato, pela realização dos ensaios reológicos; e ao Me. Carlos Alberto Ferreira dos Santos e à Prof. Vanessa Egéa dos Santos pelo auxílio nos ensaios de lixiviação.

Agradeço a todos os que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste árduo e gratificante trabalho.

RESUMO

A crescente contaminação dos recursos hídricos por corantes sintéticos tem impulsionado o desenvolvimento de materiais sustentáveis capazes de promover a adsorção e a degradação desses contaminantes. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos e nanocompósitos de hidrogéis (HGs) à base de goma arábica modificada (GAm) e de farelo de casca de pinhão (CP), avaliando seu potencial como materiais adsorventes frente ao corante azul de metileno (AM), como suportes para nanopartículas de óxido de zinco (NpsZnO) e como matrizes para a imobilização de bactérias do gênero *Bacillus*. Os compósitos de HGs foram sintetizados por polimerização radicalar utilizando GAm, N,N-dimetilacrilamida, acrilato de sódio e CP, sendo HG0P sem CP e HG100P com CP. Os nanocompósitos de HGs foram sintetizados pelo mesmo método, com a adição de NpsZnO previamente sintetizadas utilizando GAm como agente redutor e estabilizante. Os materiais produzidos foram caracterizados quanto ao grau e ao mecanismo de intumescimento, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios reológicos, ensaios de compressão mecânica e espectrometria de absorção atômica. A incorporação do CP reduziu o grau de intumescimento dos compósitos de hidrogéis de $176,26 \pm 10,93$ (sem CP) para $141,88 \pm 10,90$ g g⁻¹ (com 100 mg de CP), promovendo alterações na estrutura da rede polimérica e em suas propriedades mecânicas e reológicas, tornando o material mais resistente a deformações. Apesar dessa redução, ambos os materiais apresentaram elevada capacidade de remoção do AM, mantendo altos percentuais de remoção em concentrações de até 200 mg L⁻¹, após seis ciclos consecutivos de reutilização. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que o processo de adsorção ocorre em monocamada, com capacidades máximas estimadas de 1268,8 mg g⁻¹ para o hidrogel HG0P e de 3693,9 mg g⁻¹ para o hidrogel HG100P. Os nanocompósitos contendo NpsZnO foram obtidos com sucesso até a concentração limite de 5% (v/v) de nanopartículas, sendo que formulações com concentrações superiores não apresentaram polimerização adequada. A incorporação das nanopartículas resultou em uma mudança no mecanismo de intumescimento do HG0P, apesar de não ter interferido no grau de intumescimento dos materiais. Além disso, não foi observado processo significativo de lixiviação de Zn²⁺ a partir da matriz do HG para o meio aquoso após ensaios de intumescimento, indicando a estabilidade estrutural dos nanocompósitos de HG. Os ensaios microbiológicos demonstraram a ausência de toxicidade dos compósitos de HGs frente às bactérias do gênero *Bacillus* sp., permitindo a adesão, a colonização e a manutenção da viabilidade bacteriana no material, conforme indicado pelos ensaios de MEV e de crescimento. As bactérias inoculadas nos HGs permaneceram viáveis por pelo menos cinco meses, promovendo a descoloração do AM, com remoções superiores a 60% no hidrogel HG100P após esse período de armazenamento. Os resultados demonstram que os materiais desenvolvidos apresentam elevada estabilidade estrutural, alta capacidade de adsorção e compatibilidade biológica, constituindo plataformas multifuncionais promissoras para aplicações em processos integrados de adsorção e biodegradação de contaminantes no tratamento de efluentes. Além disso, este trabalho agrega valor à goma arábica e ao farelo de casca de pinhão, contribuindo para o desenvolvimento de biomateriais sustentáveis a partir de recursos renováveis e resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: Adsorção; Biomassa; Nanopartículas; Imobilização microbiana; Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Increasing contamination of water resources by synthetic dyes has driven the development of sustainable materials that promote the adsorption and degradation of these contaminants. In this context, this study aimed to develop hydrogel (HG) composites and nanocomposites based on modified gum arabic (mGA) and *pinhão* husk bran (PB), evaluating their potential as adsorbent materials for methylene blue (MB), as supports for zinc oxide nanoparticles (ZnONps), and as matrices for the immobilization of bacteria of the genus *Bacillus*. The HG composites were synthesized by free-radical polymerization using mGA, N,N-dimethylacrylamide, sodium acrylate, and PB, with HG0P containing no PB and HG100P containing PB. The HG nanocomposites were synthesized using the same method, with the addition of ZnO NPs previously synthesized using mGA as a reducing and stabilizing agent. The materials produced were characterized in terms of swelling degree and swelling mechanism by scanning electron microscopy (SEM), rheological tests, mechanical compression tests, and atomic absorption spectrometry. The incorporation of PB reduced the swelling degree of the hydrogel composites from 176.26 ± 10.93 (without PB) to $141.88 \pm 10.90 \text{ g g}^{-1}$ (with 100 mg of PB), promoting changes in the polymer network structure and in its mechanical and rheological properties, making the material more resistant to deformation. Despite this reduction, both materials exhibited a high MB removal capacity, maintaining high removal percentages at concentrations of up to 200 mg L^{-1} after six consecutive reuse cycles. The Langmuir model provided the best fit to the experimental data, indicating that the adsorption process occurs as a monolayer, with estimated maximum adsorption capacities of 1268.8 mg g^{-1} for HG0P and 3693.9 mg g^{-1} for HG100P. The nanocomposites containing ZnONps were successfully obtained up to a nanoparticle concentration limit of 5% (v/v), whereas formulations with higher concentrations did not exhibit adequate polymerization. The incorporation of the nanoparticles resulted in a change in the swelling mechanism of HG0P, although it did not affect the swelling degree of the materials. In addition, no significant leaching of Zn^{2+} from the HG matrix into the aqueous medium was observed after the swelling tests, indicating the structural stability of the HG nanocomposites. The microbiological assays demonstrated the absence of toxicity of the HG composites toward bacteria of the genus *Bacillus* sp., allowing bacterial adhesion, colonization, and maintenance of viability within the material, as indicated by SEM and growth assays. The bacteria inoculated into the HGs remained viable for at least five months, promoting MB decolorization, with removal percentages above 60% in the HG100P hydrogel after this storage period. The results demonstrate that the developed materials exhibit high structural stability, high adsorption capacity, and biological compatibility, constituting promising multifunctional platforms for applications in integrated adsorption and biodegradation processes for contaminant removal in wastewater treatment. Furthermore, this study adds value to gum arabic and *pinhão* husk bran, contributing to the development of sustainable biomaterials from renewable resources and agro-industrial residues.

Keywords: Adsorption; Biomass; Nanoparticles; Microbial immobilization; Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estruturas de ressonância do corante Azul de Metileno em sua forma oxidada (A) e em sua forma reduzida, conhecida como Azul de Leucometileno (B).	19
Figura 02 - Representação da estrutura tridimensional macroscópica e microscópica dos hidrogéis químicos e das ligações químicas cruzadas da matriz polimérica.	21
Figura 03 - Estruturas químicas dos agentes espaçadores dimetilacrilamida e acrilato de sódio.	21
Figura 04 - Estrutura química dos principais monossacarídeos presentes na composição da Goma Arábica.	23
Figura 05 - Representação de uma possível estrutura complexa e ramificada da Goma Arábica.	23
Figura 06 - Imagens do pinhão (a) e da semente da <i>Araucaria angustifolia</i> (b), conífera comumente encontrada nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.	26
Figura 07 - Esquema da formação de espécies reativas de oxigênio por nanopartículas de ZnO e da posterior degradação de compostos orgânicos até a mineralização.	29
Figura 08 - Proposta de degradação enzimática do corante azul de metileno pela bactéria <i>Bacillus thuringiensis</i>	33
Figura 09 - Mecanismo da reação de modificação da goma arábica (GA) com o metacrilato de glicidila (GMA) pela rota ácida, resultando na formação dos dois subprodutos de interesse: o 3-metacrilóil-2-gliceril éter de goma arábica e o 3-metacrilóil-1-gliceril éter de goma arábica (GAm).	50
Figura 10 - (A) Espectros de FTIR do GMA, da goma arábica (GA), da goma arábica modificada com GMA (GAm). (B) Ampliação dos três espectros na região entre 1800 e 1500 cm^{-1}	52
Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H e respectivas estruturas das frações de metacrilato de glicidila (GMA, preto), goma arábica (GA, azul) e goma arábica modificada (GAm, verde).	53
Figura 12 - Representação esquemática da matriz polimérica do hidrogel após a reação radicalar, com formação de reticulação entre o macromonômero da goma arábica modificada (agente reticulante) e os monômeros dimetilacrilamida e acrilato de sódio (agentes espaçadores).	55
Figura 13 - Hidrogéis secos e após intumescimento em água: A) HG0P seco, B) HG100P seco, C) HG0P intumescido e D) HG100P intumescido.	56

Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos hidrogéis HG0P e HG100P. (A) HG0P, ampliação de 270x; (B) HG0P, ampliação de 2.000x; (C) HG100P, ampliação de 1.000x; e (D) HG100P, ampliação de 3.000x, com indicação das dimensões das estruturas associadas ao farelo de casca de pinhão.	57
Figura 15 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis em água destilada em função do tempo e valor do grau de intumescimento (GI) na condição de equilíbrio, após 48 horas de experimento. GI para HG0P de $176,26 \pm 10,93 \text{ g g}^{-1}$ (A) e para HG100P de $141,88 \pm 10,90 \text{ g g}^{-1}$ (B).	58
Figura 16 - Contribuição relativa da difusão fickiana e da relaxação macromolecular, ao longo do tempo, para o hidrogel HG0P (●) e para o compósito de hidrogel HG100P (▲).	61
Figura 17 - Curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da taxa de deformação para os hidrogéis HG0P e HG100P.	63
Figura 18 - Curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para os hidrogéis HG0P e HG100P.	65
Figura 19 - Dependência da tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência angular para os hidrogéis HG0P e HG100P.	67
Figura 20 - Análise da viscosidade complexa (η^*) do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P em função da frequência angular.	68
Figura 21 - Representação esquemática da influência da incorporação da casca de pinhão na estrutura da rede polimérica e no comportamento mecânico do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P frente aos ensaios uniaxiais de compressão.	71
Figura 22 - Aspecto macroscópico dos hidrogéis antes e após seis ciclos consecutivos de remoção de azul de metileno em solução com concentração inicial de 200 mg L^{-1} . (A) HG0P antes; (B) HG0P após; (C) HG100P antes; (D) HG100P após.	73
Figura 23 - Porcentagem de remoção do corante azul de metileno (AM), nas concentrações de 20-200 mg L^{-1} , após 48 horas de ensaio, para o hidrogel HG0P e o compósito de hidrogel HG100P.	74
Figura 24 - Valores do coeficiente q determinados para o hidrogel HG0P e para o compósito de hidrogel HG100P, após ensaios de remoção do corante azul de metileno, na faixa de concentração de 20-200 mg L^{-1}	75
Figura 25 - Capacidade de remoção do corante azul de metileno (20-200 mg L^{-1}) pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, ao longo de cinco ciclos consecutivos de remoção. Para a concentração de 200 mg L^{-1} , realizou-se um ciclo adicional.	76

Figura 26 - Espectro obtido na região do UV-Visível para as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) com a goma arábica modificada (GAm), indicando o sinal em 360 nm, ausente nas frações de goma arábica e do sal $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79
Figura 27 - Espectro de difração de raios X obtido para as nanopartículas de ZnO (A), com os planos e ângulos característicos da estrutura hexagonal de Wurtzita (B).	80
Figura 28 - Hidrogéis secos e após intumescimento em água: (A) HG0P/ZnO seco; (B) HG100P/ZnO seco; (C) HG0P/ZnO intumescido; (D) HG100P/ZnO intumescido.....	81
Figura 29 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis em água destilada em função do tempo e do grau de intumescimento na condição de equilíbrio, após 72 horas de experimento, para os nanocompósitos de hidrogéis HG0P/ZnO (●) e HG100P/ZnO (▲).	83
Figura 30 - Contribuição relativa da difusão Fickiana e da relaxação macromolecular ao longo do tempo para HG0P/ZnO (●) e HG100P/ZnO (▲).	85
Figura 31 - (A) Descoloração do corante azul de metileno em meio BHI pela bactéria <i>Bacillus</i> sp., em função da concentração e do tempo de incubação. (B) Controle das concentrações testadas ao longo do tempo de ensaio.....	87
Figura 32 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis no caldo BHI em função do tempo e do grau de intumescimento na condição de equilíbrio, após 48 horas de experimento, para HG0P (●) e HG100P (▲).	90
Figura 33 - Contribuição relativa da difusão Fickiana e da relaxação macromolecular, ao longo do tempo, para o processo de intumescimento das formulações HG0P (●) e HG100P (▲), em caldo BHI.....	92
Figura 34 - Ensaio de toxicidade dos hidrogéis HG0P (A) e HG100P (B) frente a <i>Bacillus</i> sp., realizado em meio de cultura na ausência (esquerda) e na presença de azul de metileno (direita). Controles: (C) Controle positivo: <i>Bacillus</i> sp. na presença de azul de metileno; (D) Controle negativo: meio de cultura com azul de metileno.	94
Figura 35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis inoculados com <i>Bacillus</i> sp. após o período de incubação. (A) HG0P (B) HG100P (C) Determinação do tamanho de <i>Bacillus</i> sp. presente no HG100P	97
Figura 36 - (A) Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, 4 meses após a inoculação com a bactéria <i>Bacillus</i> sp. (B) Concentração de azul de metileno (AM) no controle negativo ao longo do tempo de ensaio.	98
Figura 37 - (A) Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, 5 meses após a inoculação com a bactéria <i>Bacillus</i> sp.	

(B) Concentração de azul de metileno (AM) no controle negativo ao longo do tempo de ensaio.	100
--	-----

Figura 38 - Aspecto visual dos hidrogéis após os ensaios de remoção de azul de metileno na ausência de bactéria (A) HG0P e (C) HG100P e inoculados com <i>Bacillus</i> sp. (B) HG0P e (D) HG100P.	102
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Relatos da literatura sobre a capacidade de descoloração de corantes por microrganismos (fungos e bactérias), de acordo com as condições de ensaio empregadas.	34
Tabela 02 - Lista dos reagentes, suas procedências e graus de pureza utilizados neste trabalho.	36
Tabela 03 - Mecanismo de intumescimento dos hidrogéis em função do formato e do valor do expoente de difusão (n).....	40
Tabela 04 - Grau de intumescimento (GI) e parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para as formulações HG0P e HG100P.	59
Tabela 05 - Parâmetros dos modelos da Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P e HG100P.	60
Tabela 06 - Critérios para interpretação do comportamento viscoelástico a partir de G' , G'' e $\tan \delta$	66
Tabela 07 - Parâmetros mecânicos obtidos nos ensaios de compressão dos hidrogéis HG0P e HG100P.	69
Tabela 08 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin.	77
Tabela 09 - Grau de intumescimento (GI), parâmetros cinéticos dos modelos de Weibull, de Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P, HG0P/ZnO, HG100P e HG100P/ZnO.....	84
Tabela 10 - Grau de intumescimento (GI) e parâmetros cinéticos dos modelos de Weibull, de Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P e HG100P em água destilada e em caldo BHI.....	91

LISTA DE SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BHI	Infusão Cérebro Sangue
BV	Banda de Valência
CP	Casca de Pinhão
DMAAm	N,N-Dimetilacrilamida
DO	Densidade óptica
DRX	Difratometria de Raios-X
EROS	Espécies Reativas de Oxigênio
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectrometria de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i>)
GA	Goma Arábica
GAm	Goma Arábica Modificada
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas)
GI	Grau de Intumescimento
GMA	Metacrilato de Glicidila
HG	Hidrogel
HG0P	Hidrogel sem adição de Casca de Pinhão
HG100P	Hidrogel com adição de 100 mg de Casca de Pinhão
HG0P/ZnO	Hidrogel sem adição de Casca de Pinhão com Nanopartículas de ZnO
HG100P/ZnO	Hidrogel com adição de 100 mg de Casca de Pinhão com Nanopartículas de ZnO
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MALDI-TOF	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight</i> (Ionização por Dessorção a Laser Assistida por Matriz com Analisador por Tempo de Voo)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaAc	Acrilato de sódio
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo
Nps	Nanopartículas
NpsZnO	Nanopartículas de Óxido de Zinco
POA	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

RVL	Região Viscoelástica Linear
TMSP-<i>d4</i>	Ácido 3-(trimetilsilil) propanoico-2,2,3,3-D4

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	IMPACTO DOS EFLUENTES COM CORANTES NO MEIO AMBIENTE.....	18
2.1.1	O Corante Azul de Metileno.....	19
2.2	HIDROGÉIS	20
2.2.1	Goma Arábica.....	22
2.2.2	Aplicação de Hidrogéis para Remoção e Degradação de Corantes.....	24
2.3	MATERIAIS ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO	25
2.3.1	Casca de Pinhão.....	25
2.4	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E SUAS APLICAÇÕES.....	27
2.4.1	Nanopartículas de ZnO	28
2.4.2	Nanocompósitos de Hidrogéis.....	30
2.5	TRATAMENTOS MICROBIOLÓGICOS VISANDO À DEGRADAÇÃO DE POLUENTES	31
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVOS GERAIS	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAL	36
4.2	MÉTODOS.....	36
4.2.1	Obtenção do Farelo da Casca de Pinhão	36
4.2.2	Modificação da Goma Arábica.....	37
4.2.3	Síntese dos Hidrogéis	37
4.2.4	Ensaio de Intumescimento dos Hidrogéis.....	38
4.2.4.1	Estudo da cinética de intumescimento.....	39
4.2.4.2	Estudo do mecanismo de intumescimento	39
4.2.5	Ensaio de Remoção do Corante Azul de Metileno	41
4.2.5.1	Isotermas de adsorção.....	41
4.2.5.2	Reuso dos hidrogéis.....	43
4.2.6	Propriedades Mecânicas dos Hidrogéis.....	43
4.2.6.1	Análise reológica	43
4.2.6.2	Ensaio de compressão	43

4.2.7	Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de Hidrogéis	44
4.2.7.1	Síntese das nanopartículas de ZnO	44
4.2.7.2	Síntese dos nanocompósitos de hidrogéis	44
4.2.7.3	Caracterização dos nanocompósitos de hidrogéis	45
4.2.8	Hidrogéis como Suporte para Crescimento de Bactérias	45
4.2.8.1	Seleção da bactéria	45
4.2.8.2	Crescimento bacteriano nos hidrogéis.....	47
4.2.8.3	Ensaio de descoloração do corante azul de metileno pelas bactérias inoculadas nos hidrogéis.....	48
4.2.9	Análises Estatísticas	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	MODIFICAÇÃO DA GOMA ARÁBICA COM METACRILATO DE GLICIDILA.....	49
5.2	HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA COM FARELO DA CASCA DE PINHÃO.....	54
5.2.1	Grau e Mecanismo de Intumescimento	57
5.2.1.1	Mecanismo de Intumescimento	59
5.2.2	Ensaio Mecânicos	62
5.2.2.1	Ensaio reológicos	62
5.2.2.2	Ensaio de compressão	69
5.2.3	Ensaio de Remoção do Corante Azul de Metileno	72
5.2.3.1	Isotermas de adsorção.....	77
5.3	HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO CARREGADOS COM ZnO: FUTURAS APLICAÇÕES COMO SISTEMAS DE DEGRADAÇÃO FOTOCALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO	78
5.3.1	Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de ZnO.....	78
5.3.2	Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de Hidrogéis	80
5.3.2.1	Grau de intumescimento	82
5.3.2.2	Lixiviação das nanopartículas	86
5.4	HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO COMO SUPORTE PARA BACTÉRIAS: SISTEMAS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES COM CORANTE AZUL DE METILENO	87
5.4.1	Ensaio de descoloração do corante azul de metileno pelas bactérias <i>Bacillus</i> sp. em caldo BHI.....	87

5.4.2	Estudos de Inoculação e Crescimento Bacteriano Utilizando os Hidrogéis HG0P e HG100P como suporte.....	90
5.4.2.1	Intumescimento dos hidrogéis em caldo BHI.....	90
5.4.2.2	Ensaio de toxicidade do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P93	
5.4.2.3	Avaliação do crescimento bacteriano nos hidrogéis	95
5.4.3	Absorção e Descoloração de Azul de Metileno com os Hidrogéis inoculados com <i>Bacillus</i> sp.....	98
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
	REFERÊNCIAS	106

1 JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, a indústria têxtil tem se destacado como uma das principais fontes de poluição de águas superficiais, devido ao descarte de grandes volumes de efluentes contaminados com corantes de diversas naturezas (Kishor et al., 2021). A elevada estabilidade química dessas moléculas dificulta sua degradação natural e reduz a eficiência dos processos convencionais de tratamento (coagulação, floculação, sedimentação e lodos ativados), favorecendo sua persistência no ambiente (Kishor et al., 2021; Oladoye et al., 2022). A presença desses compostos nos corpos hídricos compromete a penetração de luz, reduz a atividade fotossintética, altera o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos e representa um potencial risco à saúde humana e ambiental (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

Entre as estratégias propostas para o tratamento de efluentes contendo corantes, destacam-se os processos de adsorção, fotocatalise e biodegradação (ALSamman; Sánchez, 2022; Jumnonng et al., 2023; Pinheiro et al., 2022). A combinação de algumas dessas abordagens em um único material apresenta grande potencial, uma vez que pode reunir elevada capacidade de remoção, estabilidade estrutural e atividade catalítica ou biológica, aumentando a eficiência do tratamento (Momeni; Meshkatalasadat; Pouramiri, 2024; Pham et al., 2022). Hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais com alta capacidade de absorção de água e outros fluidos aquosos ou biológicos, os quais podem ser explorados como suporte para o carregamento com nanopartículas metálicas ou como matriz para a formação de biofilmes bacterianos em sistemas visando a remoção de corantes (Iqbal et al., 2020; Moztahida; Lee, 2020).

Trabalhos relatam que hidrogéis produzidos a partir de polissacarídeos como a goma arábica apresentam uma alta taxa de sorção de compostos hidrossolúveis presentes em águas residuais contaminadas (Hassanzadeh-Afruzi et al., 2023; Kumari et al., 2024; Mota; Fajardo, 2021). Além disso, a goma arábica pode ainda ser eficientemente utilizada como agente redutor e estabilizante na síntese de nanopartículas metálicas, como as de óxido de zinco (ZnO), tornando assim este processo de síntese química menos agressiva ao ambiente, quando comparada àquelas utilizando metodologias mais tradicionais (Alhasan et al., 2024; Araujo et al., 2020).

Paralelamente, resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria têm sido amplamente investigados como materiais de baixo custo para aplicações ambientais (Santos et al., 2022; Vieira et al., 2022). O farelo de casca de pinhão apresenta composição rica em celulose, hemicelulose e lignina (Sousa et al., 2021), características que favorecem a adsorção de contaminantes e possibilitam sua utilização como agente de reforço em matrizes poliméricas

(Chen; Chen, 2025a; Guinati; Smith, 2025). Sua incorporação em hidrogéis representa uma alternativa para agregar valor a um resíduo agroindustrial abundante na região Sul do Brasil, contribuindo simultaneamente para o desenvolvimento de biomateriais sustentáveis e para os princípios da economia circular (De Souza et al., 2019; Matias et al., 2019a).

Embora diversos estudos relatem a utilização de hidrogéis como adsorventes (Ahmadian; Jaymand, 2023; ALSamman; Sánchez, 2022; Stanciu; Teacă, 2024), a utilização de nanopartículas de ZnO em processos fotocatalíticos (Araujo et al., 2020; Gaur et al., 2023; Sedefoglu, 2023) ou a utilização de bactérias em processos de biodegradação (Pinheiro et al., 2022; Purnomo et al., 2024; Qin et al., 2026; Wu et al., 2022) ainda são escassos os trabalhos que integram essas estratégias em um único material multifuncional. Assim, este trabalho buscou desenvolver compósitos de hidrogéis à base de goma arábica modificada, incorporando farelo de casca de pinhão, e avaliá-los em diferentes configurações para aplicações no tratamento de efluentes aquosos contendo corantes. Nesse contexto, os hidrogéis foram estudados como sistemas adsorventes e, separadamente, utilizados como matrizes para a obtenção de nanocompósitos contendo nanopartículas de ZnO e como suportes para a imobilização de bactérias do gênero *Bacillus*. Essas diferentes abordagens tiveram como objetivo explorar o potencial da matriz polimérica para a remoção e a degradação de corantes em meio aquoso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPACTO DOS EFLUENTES COM CORANTES NO MEIO AMBIENTE

Os corantes sintéticos são amplamente empregados para conferir, intensificar, padronizar ou restaurar a coloração em produtos das indústrias têxtil, papelreira, farmacêutica e alimentícia, garantindo maior estabilidade visual, menor custo e ampla variedade de tonalidades, em comparação aos extratos naturais (Ardila-Leal et al., 2021; Slama et al., 2021). Estes compostos são classificados como micropoluentes ambientais, uma vez que mesmo em baixas concentrações (na escala de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) podem causar danos à saúde humana e ambiental (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). A grande expansão das indústrias em que corantes sintéticos são empregados torna os efluentes que contêm esses compostos muito volumosos. Estima-se que a indústria têxtil, maior consumidora de corantes sintéticos, consome uma quantidade expressiva de água a qual é devolvida ao ambiente em grande parte ainda contaminada (Azanaw et al., 2022).

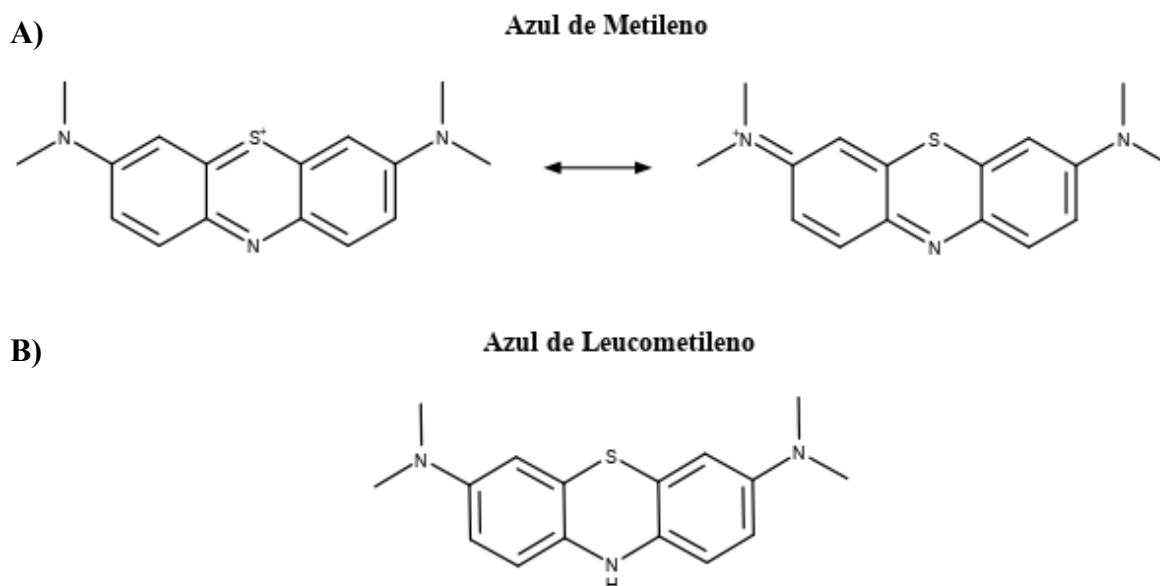
É sabido que a presença dos corantes nos efluentes, mesmo que em baixas concentrações, pode causar sérios danos aos ecossistemas aquáticos, uma vez que alteram a transparência da água, reduzindo assim a penetração da luz solar e afetando o processo de fotossíntese das plantas aquáticas (Slama et al., 2021; Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). Além disso, alguns corantes podem ser tóxicos para organismos aquáticos como peixes e crustáceos (Methneni et al., 2021; Tkaczyk-Wlizło; Mitrowska, 2023). A presença desses contaminantes nos rios pode ainda comprometer a qualidade da água para o consumo humano e para atividades recreativas (Azanaw et al., 2022; Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

A contaminação dos rios por corantes decorre da alta estabilidade química e da baixa biodegradabilidade dessas moléculas, o que faz com que parte dos corantes sintéticos passem ilesos pelos sistemas convencionais de lodos ativados e estações de tratamento biológicas e físico-químicas (Santos et al., 2024), sendo que diversos trabalhos relatam a presença destes corantes em leitos de rios (Badiie et al., 2019; Methneni et al., 2021; Tkaczyk-Wlizło; Mitrowska, 2023) e em seus sedimentos (Ma et al., 2024). Tendo tais fatos em vista, é necessário estudar novas formas de remover estes poluentes das águas residuais industriais. Dentre os corantes sintéticos de interesse ambiental, destaca-se o azul de metileno, amplamente utilizado em diversos processos industriais e frequentemente empregado como composto modelo em estudos de remoção e de tratamento de águas contaminadas por corantes.

2.1.1 O Corante Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um heterociclo aromático planar (Figura 01A), de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3S$ e massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ (Khan et al., 2022b). É um corante catiônico que, sólido, apresenta uma coloração vermelha-escura e, em solução aquosa, apresenta uma coloração azul persistente (Khan et al., 2022b). É altamente aplicado para colorir papéis, algodão e seda, além de ser utilizado, em menor escala, na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica (Oladoye et al., 2022). Na sua forma reduzida, o AM não apresenta coloração e é conhecido como Azul de Leucometileno (Figura 01B, Khan et al., 2022).

Figura 01 - Estruturas de ressonância do corante Azul de Metileno em sua forma oxidada (A) e em sua forma reduzida, conhecida como Azul de Leucometileno (B).



Fonte: Adaptado de KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Water, v. 14, n. 2, p. 242, 14 jan. 2022.

Além de sua utilização como corante, o AM também é utilizado, em baixas doses, como medicamento no tratamento de algumas doenças, como a malária (Meissner et al., 2006) e a meta-hemoglobinemia, síndrome clínica caracterizada pelo aumento da forma férrica da hemoglobina (Fe^{3+}) no sangue (Ginimuge; Jyothi, 2010). Contudo, o AM apresenta baixa biodegradabilidade em condições ambientais e nos sistemas convencionais de tratamento, o que está associada à estabilidade de sua estrutura aromática e contribui para sua persistência no ecossistema. Essa persistência pode representar riscos à saúde humana, com relatos de complicações gastrointestinais, distúrbios respiratórios, alterações no sistema nervoso central e no sistema cardiovascular, além de efeitos geniturinários e dermatológicos, entre outros. (Khan

et al., 2022b). Também foram associados ao AM efeitos carcinogênicos, embriotóxicos e teratogênicos em ratos (Oladoye et al., 2022).

Com relação ao meio ambiente, a presença de azul de metileno em córregos e rios pode prejudicar a fotossíntese das espécies aquáticas, reduzir o nível de oxigênio dissolvido e afetar todo o ecossistema. Isso ocorre devido ao alto coeficiente de absorção molar do corante ($\sim 8,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em 665 nm), o que resulta em uma baixa transmissão de luz solar e, consequentemente, diminui a solubilidade do oxigênio na água, além de alterar a atividade fotossintética dos organismos aquáticos (Khan et al., 2022b).

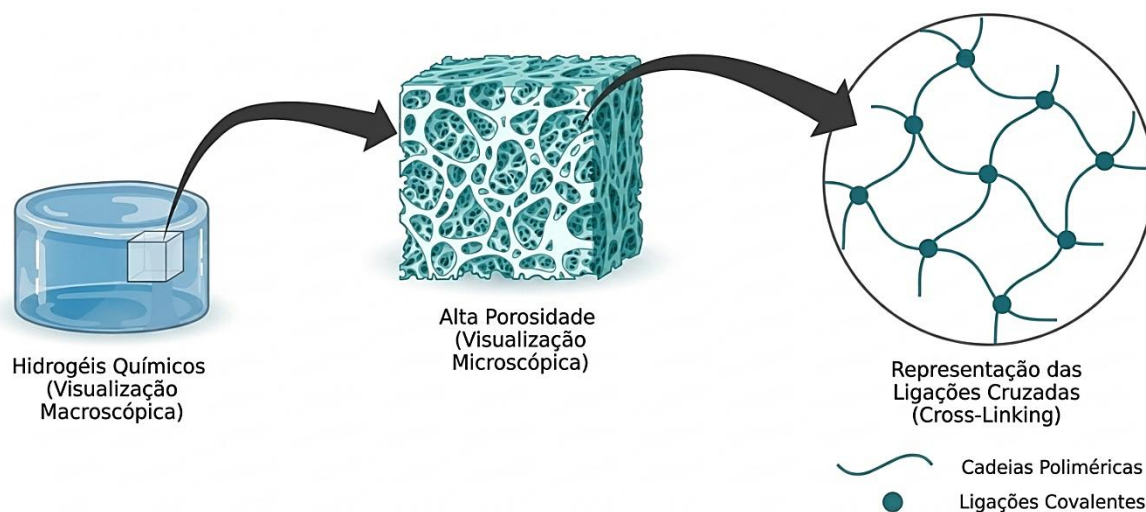
No Brasil, o tratamento de efluentes contendo corantes é realizado predominantemente por processos físico-químicos, como coagulação/floculação, sedimentação e filtração, associados a tratamentos biológicos, principalmente por lodos ativados, podendo ainda incluir processos oxidativos avançados e adsorção como etapas complementares. Entretanto, a elevada estabilidade química de muitos corantes faz com que esses métodos apresentem limitações quanto à eficiência de remoção, ao custo operacional ou à geração de resíduos secundários (Nunes, 2019; Santos et al., 2024). Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais capazes de combinar elevada capacidade de adsorção, estabilidade estrutural e a possibilidade de incorporar agentes funcionais tem despertado crescente interesse.

2.2 HIDROGÉIS

Os hidrogéis (HGs) são estruturas poliméricas tridimensionais que se destacam por sua hidrofilicidade e capacidade de interagir com fluidos aquosos (Ullah et al., 2015). Essas características tornam os HG extremamente versáteis e aplicáveis em diversos setores, como na agroindústria, na biomedicina, na indústria farmacêutica, no tratamento de efluentes e na remediação ambiental (Khan et al., 2022a; Zhou et al., 2025).

Estes materiais podem ser classificados de diversas maneiras, sendo a mais comumente utilizada baseada nos tipos de interações químicas que formam a sua estrutura (Zhou et al., 2025). Neste sentido, os HG são classificados como físicos ou químicos. Os HGs do tipo físico são formados a partir de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (Ullah et al., 2015; Zhou et al., 2025). Diferentemente, os HGs do tipo químico são formados a partir de ligações covalentes (*cross-linking*), como representado na Figura 02, tornando este tipo de material mais resistente do que os sintetizados por via física (Ullah et al., 2015).

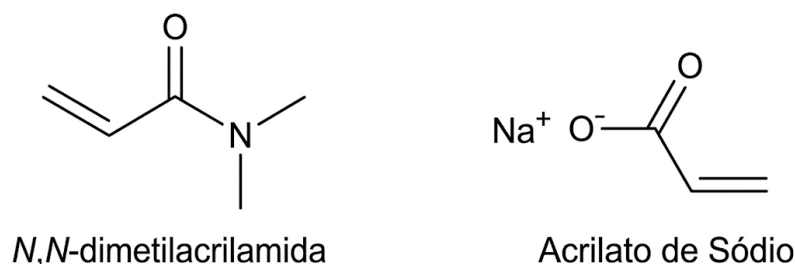
Figura 02 - Representação da estrutura tridimensional macroscópica e microscópica dos hidrogéis químicos e das ligações químicas cruzadas da matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de ULLAH, F. et al. Classification, processing and application of hydrogels: A review. Materials Science and Engineering: C, v. 57, p. 414–433, dez. 2015.

Durante a reação de síntese dos HGs são adicionados dois tipos diferentes de monômeros, denominados agentes reticulantes e agentes espaçadores, que, a depender de suas quantidades e de suas características físico-químicas, irão conferir diferentes propriedades aos materiais sintetizados (Akhtar; Hanif; Ranjha, 2016). Os agentes reticulantes são os principais responsáveis pela formação das cadeias poliméricas do HG, normalmente são utilizados polímeros naturais ou sintéticos para este fim, sendo, por definição, denominados macromonômeros (Akhtar; Hanif; Ranjha, 2016; Khan et al., 2022a). Já os agentes espaçadores são monômeros cuja função no HG reside em garantir a estrutura microscópica porosa do material, mediante a formação de ligações cruzadas com os agentes reticulantes (Akhtar; Hanif; Ranjha, 2016), destacando-se aqui o uso da dimetilacrilamida e do acrilato de sódio, apresentados na Figura 03.

Figura 03 - Estruturas químicas dos agentes espaçadores dimetilacrilamida e acrilato de sódio.



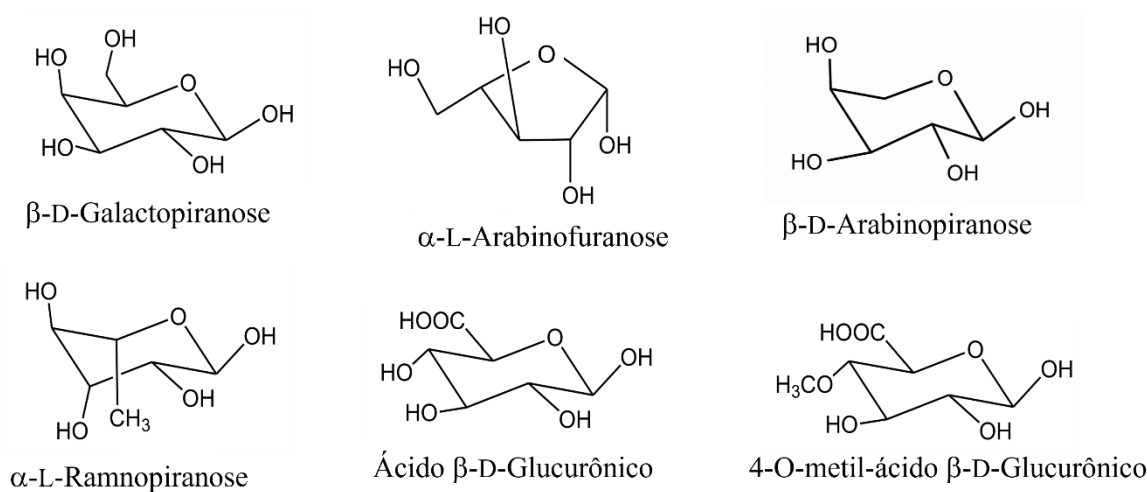
Fonte: A Autora.

Como mencionado anteriormente, os macromônômeros utilizados na síntese de HG podem ser de origem natural ou sintética. É possível notar, atualmente na literatura, um aumento do número de trabalhos que buscam sintetizar HG a partir de polímeros naturais, uma vez que estes resultam em materiais naturalmente biocompatíveis e biodegradáveis (Khan et al., 2022a; Manzoor et al., 2022). Neste contexto, destaca-se o uso de polissacarídeos. Dentre os polissacarídeos mais explorados para este fim, são frequentes os artigos que utilizam quitosana (Gao et al., 2024; Singh et al., 2025; Yu et al., 2025), amido (Jumnong et al., 2023; Pellá et al., 2023b; Reis et al., 2025), celulose e suas modificações (Das; Bhattacharjee; Bhaladhare, 2023; Lopes et al., 2025a; Majamo; Amibo; Mekonnen, 2024), além de uma variedade de gomas, como a guar (Naeem; Yu; Wang, 2024; Pal et al., 2025; Reis et al., 2022), xantana (Lopes et al., 2025b; Namazi; Aghajanzadeh; Imani, 2024; Zhang et al., 2024) e goma arábica (Kumari et al., 2024; Lima-Tenório et al., 2024; Lu et al., 2024; Luanda et al., 2026), esta última, também empregada nos hidrogéis produzidos neste trabalho.

2.2.1 Goma Arábica

A Goma Arábica (GA) é um polissacarídeo ácido isolado de árvores da espécie *Acacia*, destacando-se a *A. senegal*, encontrada em todo o continente africano. Esse biopolímero é obtido na forma de um exsudato liberado pela planta após algum tipo de injúria mecânica ou infecção (Mariod, 2018). A GA é um polissacarídeo com alto grau de ramificação, classificada como arabinogalactana, uma vez que seus principais monossacarídeos constituintes são a arabinose (α -L-arabinofuranose e β -L-arabinopirranose) e a galactose (β -D-galactopirranose). Além desses monossacarídeos, a GA também possui em sua composição resíduos de α -L-ramnopirranose e de ácido D-glucurônico, sendo este último o principal açúcar responsável por conferir à GA sua característica aniônica (Al-Baadani et al., 2021; Ashour et al., 2022; Musa; Ahmed; Musa, 2018; Sims; Furneaux, 2003). Lopez-Torrez e colaboradores (2015) relatam que, dentre os açúcares presentes na estrutura da GA, a galactose representa 35,8%, a arabinose 30,3%, o ácido glucurônico 17,4% e a ramnose 15,5%, além de conter 1,0% de 4-O-metil-ácido glucurônico. Na Figura 04 é apresentada a estrutura química dos monossacarídeos citados.

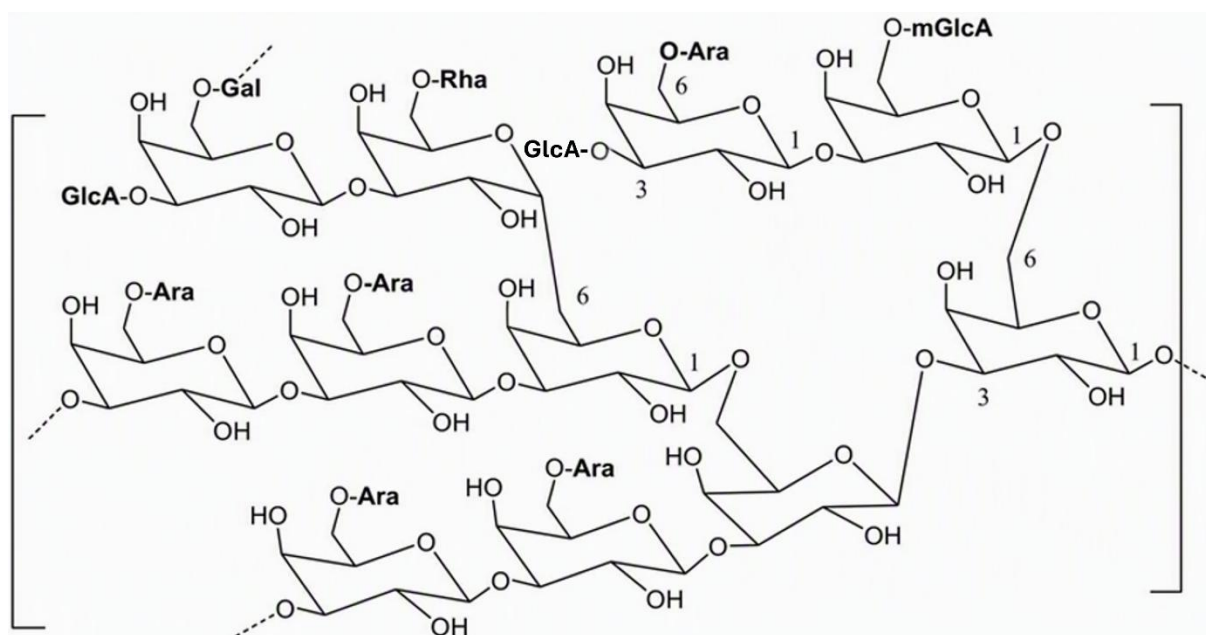
Figura 04 – Estrutura química dos principais monossacarídeos presentes na composição da Goma Arábica.



Fonte: A Autora.

A literatura relata que a GA possui uma estrutura complexa que pode variar conforme as condições climáticas e ambientais (Ashour et al., 2022; Azzaoui et al., 2015; Lopez-Torrez et al., 2015). Entretanto sabe-se que sua cadeia principal é composta por unidades de β -D-galactopirranose-3-*O*-substituídas, podendo algumas destas unidades estarem também 6-*O*-substituídas por unidades de β -D-galactopirranose, α -L-arabinofuranose, ácido β -D-glucurônico ou α -L-ramnopirranose (Ashour et al., 2022; Azzaoui et al., 2015; Lopez-Torrez et al., 2015). A Figura 05 apresenta uma possível estrutura da GA.

Figura 05 – Representação de uma possível estrutura complexa e ramificada da Goma Arábica.



Fonte: ASHOUR, Mohamed A. et al. A Review on the Main Phytoconstituents, Traditional Uses, Inventions, and Patent Literature of Gum Arabic Emphasizing *Acacia seyal*. *Molecules*, v. 27, n. 4, p. 1171, 9 fev. 2022.

A GA apresenta grande solubilidade em água (até 50% (m/v)) quando comparada com outros polissacarídeos como o amido e a celulose, e devido ao fato de apresentar baixa toxicidade e biocompatibilidade, é amplamente utilizada na indústria farmacêutica e de cosméticos (Al-Baadani et al., 2021; Mariod, 2018) além de se apresentar como um excelente agente reticulante para a síntese de hidrogéis visando diversas aplicações (Alsakhawy et al., 2022; Mota; Fajardo, 2021; Pereira et al., 2021b; Sultan et al., 2023)

2.2.2 Aplicação de Hidrogéis para Remoção e Degradação de Corantes

Os HGs têm sido amplamente investigados como materiais adsorventes para remoção de corantes devido à presença de grupos funcionais capazes de interagir com moléculas orgânicas e à elevada capacidade de intumescimento proporcionada por sua estrutura tridimensional (Ahmadian; Jaymand, 2023; Stanciu; Teacă, 2024). A literatura demonstra que tanto hidrogéis sintéticos quanto hidrogéis produzidos a partir de polímeros naturais podem apresentar elevada eficiência na remoção de corantes catiônicos e aniônicos, dependendo da composição química da matriz polimérica (ALSamman; Sánchez, 2022; Liu et al., 2026).

Recentemente, tem-se observado interesse no desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos de HGs por meio da incorporação de materiais carbonáceos e de nanopartículas metálicas, visando ampliar a eficiência desses materiais na remoção de contaminantes. Materiais como biochar, carvão ativado, grafeno e óxido de grafeno podem aumentar a área superficial e a capacidade de adsorção, enquanto nanopartículas, como ZnO, TiO₂, Fe₃O₄ e Ag, conferem propriedades catalíticas e fotocatalíticas que podem favorecer a degradação de corantes (Pereira et al., 2021a). Dessa forma, esses sistemas multifuncionais associam a elevada capacidade adsorptiva da matriz polimérica à atividade catalítica das nanopartículas, ampliando seu potencial para aplicações no tratamento de efluentes (Grigoraş; Simion; Drob, 2024; Visan; Negut, 2025).

A literatura relata a eficiência de HGs, com diferentes formulações, na remoção de corantes de soluções aquosas. Dentre estes trabalhos têm-se: a degradação da Rodamina B e do Vermelho do Congo por nanopartículas de prata imobilizadas em HG de carboximetil celulose (Saruchi; Kumar, 2020), a síntese de HG de goma xantana reticulado com óxido de grafeno visando à adsorção do corante Violeta de Genciana (Mittal et al., 2021), a utilização de HG de amido de mandioca carregados com ZnO para a adsorção e fotodegradação do corante Azul de Metileno (Jumnong et al., 2023) e a utilização de HG de quitosana/álcool polivinílico/diatomita também visando à adsorção do corante Azul de Metileno (Gao et al., 2024).

De maneira geral, a literatura demonstra uma alta utilização de HGs para tratamento de efluentes (Pereira et al., 2021a). Inicialmente empregados como adsorventes convencionais, esses materiais passaram a ser utilizados como componentes, dando origem a sistemas multifuncionais capazes de combinar adsorção e fotocatalise. Essa tendência reflete a busca por tecnologias capazes não apenas de remover os corantes da fase aquosa, mas também de transformá-los em compostos menos tóxicos e ambientalmente mais seguros.

2.3 MATERIAIS ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO

Dentre os materiais carbonáceos que podem ser adicionados aos HGs, estão os adsorventes de baixo custo, obtidos de diversas fontes, incluindo resíduos florestais e agroindustriais, como folhas, frutos, cascas, bagaços e sementes sem valor comercial. Logo, a utilização destes rejeitos como potenciais fontes de materiais adsorventes, seja em suas formas *in natura* ou após tratamento, mostra-se promissora, além de agregar valor a um material que seria apenas descartado (Vieira et al., 2022). A literatura relata uma ampla diversidade de resíduos vegetais que possuem potencial de aplicação em sistemas para a remoção de alguns poluentes, dentre os quais podemos citar: a casca de amendoim na remoção de cádmio (Cd^{2+}) e chumbo (Pb^{2+} ; Santos et al., 2022), a espiga de milho na remoção de bisfenol A (Golveia et al., 2021) e o bagaço de cana-de-açúcar e de mandioca na remoção do corante azul de metileno (De Oliveira et al., 2019).

2.3.1 Casca de Pinhão

A casca do pinhão (CP), a semente comestível da *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze (Figura 06) também representa uma destas potenciais fontes de biomassa para exploração como adsorvente de baixo custo. O Pinheiro do Paraná, como é popularmente conhecida a *A. angustifolia*, é uma conífera nativa das regiões Sul e Sudeste do Brasil e atualmente está classificada como uma espécie em risco de extinção (Sousa et al., 2021). A atribuição então de potencialidade comercial a este resíduo, produzido às toneladas em estados como o Paraná, a partir da produção e do consumo, mesmo não comercial do pinhão, pode ser uma maneira de agregar valor a esta espécie nativa e evitar a sua devastação (Peralta et al., 2016).

Figura 06 – Imagens do pinhão (a) e da semente da *Araucaria angustifolia* (b), conífera comumente encontrada nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.



Fonte: (a) ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Paraná Pine. Disponível em: <https://www.britannica.com/plant/Parana-pine/>. Acesso em: 24 nov. 2023. (b) A autora.

A CP é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de compostos fenólicos, como os taninos, que são os responsáveis por lhe conferir a coloração marrom-avermelhada característica e suas propriedades antioxidantes descritas (De Freitas et al., 2018; Fonseca et al., 2021; Sousa et al., 2021).

A literatura apresenta alguns trabalhos que demonstram a eficiência deste biomaterial na remoção de corantes e outros micropoluentes. Matias e colaboradores (2019a) obtiveram uma elevada taxa de adsorção do corante azul de metileno (99%) utilizando brácteas de *A. angustifolia* ($q = 125,34 \text{ mg g}^{-1}$). Os mesmos autores ainda obtiveram 93,25% de adsorção para o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético ($q = 18,98 \text{ mg g}^{-1}$) utilizando o mesmo biomaterial (Matias et al., 2019b). Brácteas são as sementes que não se desenvolveram e representam aproximadamente 87% da biomassa da pinha, que é descartada no ambiente, gerando cerca de 35.000 toneladas de resíduos anualmente. Vale ressaltar que as brácteas e a casca do pinhão possuem, portanto, a mesma composição química (Dorneles, 2019).

Quanto a CP, Georgin e colaboradores (2018) conseguiram uma capacidade de remoção para o corante Violeta de Genciana de 78% ($q = 85,0 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto o trabalho de Royer e colaboradores (2009) relata um q de 252 mg g^{-1} para o AM, com 80% de remoção. Esses trabalhos demonstram que os compostos presentes na estrutura da CP tornam esta biomassa residual um excelente e interessante adsorvente para exploração comercial.

2.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E SUAS APLICAÇÕES

Nanopartículas (Nps) são estruturas de matéria que apresentam por convenção dimensões de 1 a 100 nm e que, devido a esta característica, possuem propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes de sua contraparte macroscópica, como por exemplo, uma elevada relação área superficial/volume, que lhes promove uma alta reatividade e as tornam aplicáveis nos mais diversos campos (Gour; Jain, 2019; Khan; Saeed; Khan, 2019).

As Nps podem ser classificadas de acordo com a sua composição química em: inorgânicas, orgânicas e baseadas em carbono (Joudeh; Linke, 2022). As Nps inorgânicas incluem materiais metálicos, como ouro e prata, e óxidos metálicos, como ZnO, TiO₂ e Fe₃O₄, que podem apresentar propriedades ópticas, magnéticas, eletrônicas e catalíticas de interesse em diferentes aplicações, incluindo processos de remediação ambiental (Kebir-Medjhoua et al., 2023; Li; Li; Xu, 2021; Sharma et al., 2021). As Nps orgânicas incluem sistemas poliméricos e lipídicos. As nanopartículas poliméricas são estruturas constituídas por polímeros naturais ou sintéticos, enquanto as lipídicas são formadas predominantemente por lipídios, sendo ambas amplamente investigadas em aplicações biomédicas (Hald Albertsen et al., 2022; Rajaei et al., 2023; Rownok et al., 2022). as como tamanho, morfologia e química superficial, cuja modulação possibilita o desenvolvimento de nanomateriais para diferentes aplicações (Joudeh; Linke, 2022; Khan; Saeed; Khan, 2019). As Nps baseadas em carbono compreendem materiais como fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno e pontos quânticos de carbono, que apresentam propriedades físico-químicas de interesse para aplicações em adsorção, catálise e remediação ambiental (Joudeh; Linke, 2022). De modo geral, as propriedades das Nps dependem não apenas de sua composição química, mas também de características como tamanho, morfologia e química superficial, cuja modulação possibilita o desenvolvimento de nanomateriais para diferentes aplicações (Joudeh; Linke, 2022; Khan; Saeed; Khan, 2019).

As nanopartículas são utilizadas em diversos campos, sendo um dos mais explorados a medicina, onde as nanopartículas podem ser empregadas no diagnóstico e em terapias contra o câncer (Rashidi et al., 2024), ou ainda na liberação controlada de medicamentos (Beach et al., 2024) e em cosméticos visando melhorar sua estabilidade e eficácia (Sharma et al., 2023).

Além disso, diversos tipos de nanopartículas são exploradas em processos de fotodegradação de compostos considerados poluentes e tóxicos para os seres vivos, como é o caso das Nps de TiO₂ empregadas na degradação fotocatalítica do antibiótico ciprofloxacina (Malakootian; Nasiri; Amiri Gharaghani, 2020), ou das Nps de Fe₂O₃ na fotodegradação da

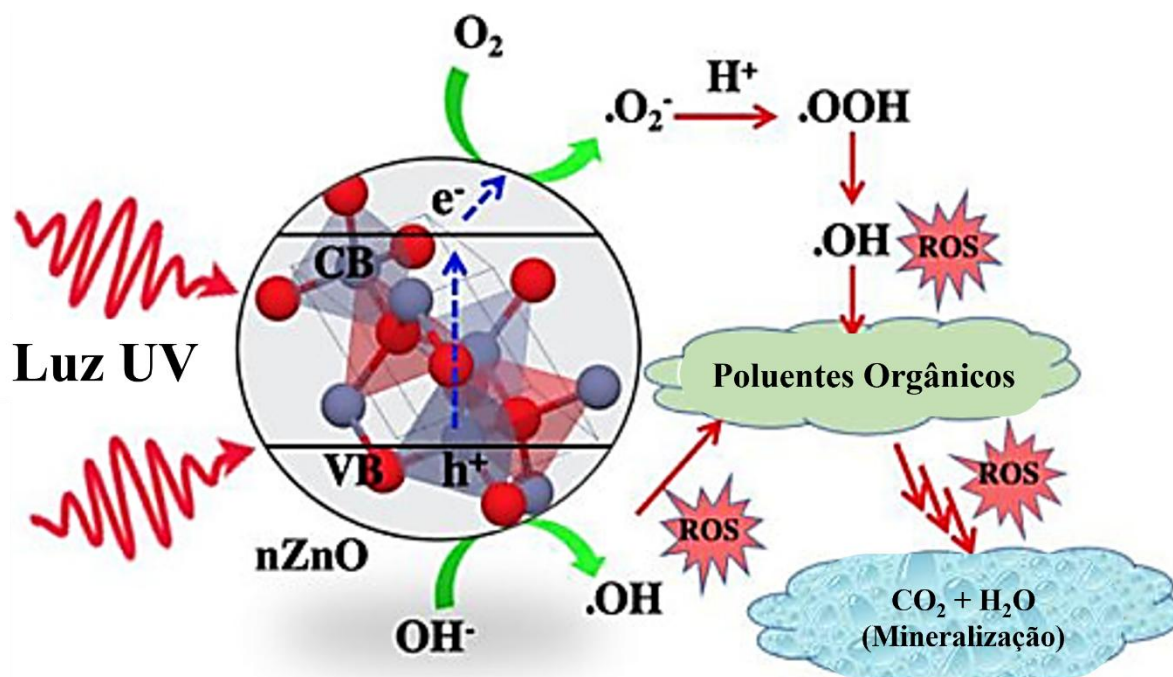
rodamina B (Kusior et al., 2019), das Nps de MnTiO_3 na degradação do AM sob radiação solar (Alkaykh; Mbarek; Ali-Shattle, 2020), das Nps de Ag e de ZnO empregadas na fotodegradação dos corantes rodamina B, vermelho do Congo e AM (Saruchi; Kumar, 2020; Momeni; Meshkatalasadat; Pouramiri, 2024; Gaur et al., 2023).

2.4.1 Nanopartículas de ZnO

Dentre os diversos materiais nanoestruturados utilizados, o óxido de zinco (ZnO) vem recebendo crescente atenção devido às suas propriedades físico-químicas e ao seu potencial de aplicação em diferentes áreas. Além disso, o ZnO apresenta características de biocompatibilidade que têm favorecido sua investigação em aplicações nas áreas médica, farmacêutica, cosmética e alimentícia, embora seus efeitos biológicos dependam de fatores como concentração, características das nanopartículas e condições de exposição (Vijayakumar et al., 2020). Devido ao seu valor de Band Gap, em torno de 3,2 ~ 3,7 eV, as nanopartículas de ZnO vêm sendo também utilizadas como catalisadores em Processos Oxidativos Avançados (POA) (Chan et al., 2021).

Este processo ocorre porque o ZnO é um óxido metálico semicondutor do tipo N, com uma estrutura eletrônica composta por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). Quando a luz (UV ou visível) incidida sobre o ZnO possui energia igual ou superior ao *Band Gap* do material, os fótons excitam os elétrons da BV para a BC, gerando um buraco na BV. Nesse contexto, ocorrem simultaneamente várias reações fotoquímicas na superfície do ZnO na presença de água e de oxigênio. Os buracos na BV oxidam poluentes orgânicos ou espécies inorgânicas, como íons hidróxido (OH^-) ou H_2O , gerando $\bullet\text{OH}$. Por sua vez, os elétrons excitados na BC podem reduzir o oxigênio, gerando várias Espécies Reativas de Oxigênio (EROs) como $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OOH}$ e $\bullet\text{OH}$. Essas EROS são altamente reativas e de vida curta, iniciando uma série de reações de oxidação que levam à degradação oxidativa gradual de poluentes orgânicos até sua completa mineralização, ou seja, formação de CO_2 e H_2O . Assim, a geração de EROS é essencial para a atividade fotocatalítica do ZnO e outras nanopartículas de óxidos metálicos semicondutores (Sultana et al., 2020). A Figura 07 ilustra o processo de formação de espécies reativas de oxigênio, catalisadas pelo ZnO, durante a degradação de poluentes orgânicos.

Figura 07 - Esquema da formação de espécies reativas de oxigênio por nanopartículas de ZnO e da posterior degradação de compostos orgânicos até a mineralização.



Fonte: Traduzido de SULTANA, K. A. et al. Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. *Journal of Molecular Liquids*, v. 307, 1 jun. 2020.

Além de suas propriedades fotocatalíticas, as nanopartículas de ZnO apresentam atividade antimicrobiana reconhecida contra diferentes grupos de microrganismos. Essa atividade tem sido associada a diferentes mecanismos de ação. Dentre eles, temos a geração de EROs, a interação das nanopartículas com a superfície celular e o consequente comprometimento da integridade da membrana e a liberação de íons Zn^{2+} , que podem interferir em diferentes processos celulares. A contribuição desses mecanismos pode variar em função de fatores como tamanho, morfologia e concentração das nanopartículas e das condições do meio (Izzi et al., 2023). A literatura traz diversos exemplos da ação das nanopartículas de ZnO contra diferentes microrganismos, incluindo bactérias Gram-positivas, como *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*, Gram-negativas, como *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, e fungos, como *Candida albicans* e *Candida tropicalis* (Álvarez-Chimal et al., 2021; Yassin et al., 2025).

A síntese verde de nanopartículas de ZnO apresenta-se como um processo alternativo de baixo custo, facilmente operável e, principalmente, ambientalmente amigável, quando comparada à metodologia de síntese tradicional, que geralmente envolve agentes redutores e/ou estabilizantes perigosos e tóxicos (Chan et al., 2021). Assim, uma abordagem muito comum em trabalhos sobre síntese verde de Nps é o uso de extratos de plantas como alternativa aos reagentes redutores convencionais, devido à presença de compostos fenólicos nesses extratos

(Álvarez-Chimal et al., 2021; Sedefoglu, 2023; Yassin et al., 2025). Outras matrizes naturais comumente utilizadas são os polissacarídeos, como a quitosana (Yusof; Zain; Pauzi, 2019), o alginato de sódio (Skiba et al., 2020) e a goma guar (Pal; Agarwal; Ghosh, 2023), entre outros.

A GA também tem sido aplicada na síntese de nanomateriais, atuando nestes sistemas reacionais tanto como agente redutor quanto como estabilizante. Assim, os grupos hidroxila e carboxila presentes na estrutura do polissacarídeo podem doar elétrons para converter íons metálicos em seus respectivos átomos metálicos (M^0), promovendo a formação das nanopartículas e após, ao se adsorverem em sua superfície, os polissacarídeos controlam o crescimento das NPs além de criarem uma barreira estérica e eletrostática que previne a agregação e garante a estabilidade coloidal do sistema (Ba-Abbad et al., 2017; Pauzi; Zain; Yusof, 2020).

Neste contexto, já são descritos na literatura Nps de Prata (El-Adawy et al., 2021), de Ouro (Mzwd et al., 2022) de óxido de níquel (Sabouri et al., 2021) e de óxido de zinco (Kambale et al., 2023; Pauzi et al., 2020) na forma de nanocompósitos com GA.

2.4.2 Nanocompósitos de Hidrogéis

Os nanocompósitos de HGs são materiais constituídos por uma matriz polimérica tridimensional contendo Nps dispersas em sua estrutura. A incorporação desses nanomateriais pode modificar as propriedades físico-químicas do HG, resultando em variações na resistência mecânica, estabilidade térmica, capacidade de adsorção, atividade antimicrobiana, propriedades ópticas, condutividade elétrica e desempenho catalítico do material (Grigoraş; Simion; Drob, 2024; Visan; Negut, 2025).

Na área biomédica, os nanocompósitos de HGs têm sido amplamente explorados em sistemas de liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, curativos inteligentes e biossensores. A presença das Nps permite incorporar funcionalidades específicas, como atividade antimicrobiana, resposta a estímulos externos e liberação controlada de moléculas bioativas (Ahmad et al., 2024; Awasthi et al., 2022). Em aplicações agrícolas, esses materiais vêm sendo utilizados como sistemas de liberação lenta de fertilizantes e defensivos agrícolas, contribuindo para o uso mais eficiente dos insumos e para a redução dos impactos ambientais associados às perdas por lixiviação (Doğaroğlu; Uysal; Karakoç, 2025; Krasnopeeva; Panova; Yakimansky, 2022).

Na área ambiental, os nanocompósitos de HGs têm recebido atenção crescente devido ao seu potencial para remoção e degradação de contaminantes presentes em águas e efluentes

(Visan; Negut, 2025). A combinação entre a elevada capacidade de absorção dos hidrogéis e as propriedades superficiais das Nps, como catalisadores ou fotocatalisadores, resulta em materiais capazes de adsorver metais pesados, corantes, fármacos, pesticidas e outros poluentes emergentes, além de promover a degradação dos contaminantes retidos na matriz polimérica (Naseem; Haider; Alam, 2025; Shah et al., 2025; Singh et al., 2025). Essa característica diferencia os nanocompósitos dos HGs convencionais, que frequentemente atuam apenas como sistemas de adsorção.

A combinação de adsorção, atividade fotocatalítica e potencial atividade antimicrobiana torna esses sistemas atrativos para aplicações no tratamento de efluentes, apresentando uma abordagem multifuncional que integra propriedades mecânicas aprimoradas, elevada capacidade de adsorção e potencial de degradação de poluentes orgânicos, características que justificam o crescente interesse por esses materiais na literatura recente e no presente trabalho.

2.5 TRATAMENTOS MICROBIOLÓGICOS VISANDO À DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

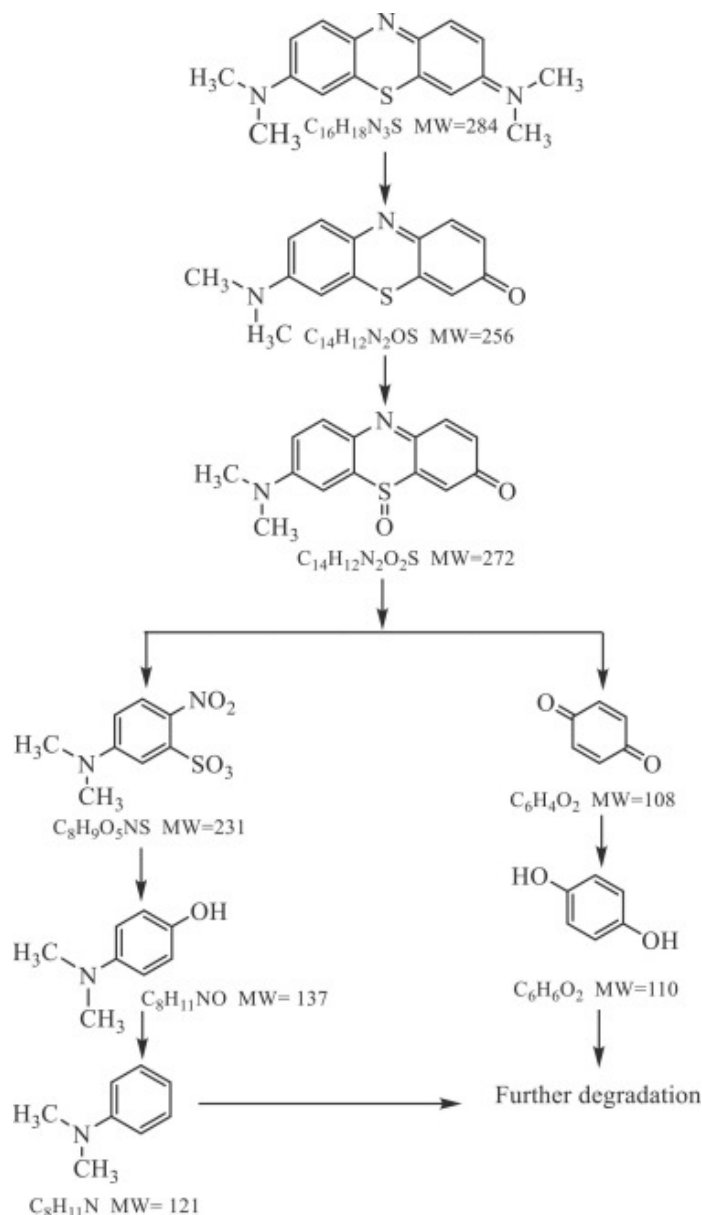
Os tratamentos biológicos visando a remoção de poluentes aquáticos, apesar de demandarem mais tempo do que os processos físicos e químicos, apresentam normalmente um menor custo, além de serem mais ambientalmente amigáveis e de maior eficiência (Nabilah et al., 2022).

A degradação ou descoloração de corantes por microrganismos pode ocorrer por meio de diversos mecanismos, que podem ser classificados em enzimáticos e não enzimáticos. O mecanismo de degradação não enzimático, ocorre quando há a produção, pelo microrganismo, de compostos capazes de interagir e degradar esses corantes, como a coenzima nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH), que é capaz de degradar corantes azo (Nam; Renganathan, 2000; Qin et al., 2026).

Já nos mecanismos de degradação enzimática, observa-se a participação de uma ou várias enzimas microbianas, dentre as quais se destacam: a lacase (Jeyabalan et al., 2023; Khaled et al., 2022), a lignina-peroxidase (Bilal; Iqbal, 2019; Pham et al., 2022), a manganês-peroxidase (Kalsoom et al., 2022) e a azo-redutase (Ajaz; Shakeel; Rehman, 2020; Pinheiro et al., 2022). Ogunlaja e colaboradores (2020) descreveram, em seu trabalho, uma proposta de mecanismo de degradação do corante azul de metileno mediado por lacases presentes na bactéria gram-negativa *Acinetobacter pittii*.

A biodegradação do AM também foi reportada por Wu e colaboradores (2022), utilizando uma cepa de *Bacillus thuringiensis* F5 produtora de enzimas ligninolíticas. Com base em análises de UV-Vis, FTIR e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), os autores identificaram intermediários de menor massa molecular e propuseram uma rota de biodegradação do corante (Figura 08). Nesse processo, a estrutura inicial do AM sofre sucessivas transformações oxidativas, incluindo desmetilação, oxidação do átomo de enxofre e ruptura da conjugação aromática, resultando em compostos com menor massa molecular. A quebra do sistema conjugado do AM é particularmente importante, pois está diretamente relacionada à perda da coloração característica do corante. Segundo os autores, esse processo resulta da ação conjunta de enzimas produzidas pela bactéria, incluindo lacase, manganês peroxidase, lignina peroxidase e NADH-DCIP redutase, sendo as duas primeiras consideradas as principais enzimas envolvidas. Essas enzimas apresentam capacidade oxidativa sobre diferentes estruturas orgânicas e podem promover ou contribuir para reações como desmetilação, oxidação e ruptura de estruturas aromáticas. No caso apresentado na Figura 08, a ação enzimática promove transformações sucessivas na molécula do corante, formando intermediários menores que podem, posteriormente, sofrer novas etapas de degradação.

Figura 08 - Proposta de degradação enzimática do corante azul de metileno pela bactéria *Bacillus thuringiensis*.



Fonte: WU, K. et al. Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 156, maio 2022.

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos que demonstram a capacidade de diferentes microrganismos de descolorir diversos corantes, como se observa na Tabela 01. É importante ressaltar que a eficiência do processo de degradação depende tanto da estirpe microbiana considerada quanto das condições experimentais empregadas. De maneira geral, os bacilos Gram-positivos destacam-se entre os microrganismos mais promissores para processos microbiológicos de descontaminação de efluentes, apresentando taxas de descoloração superiores a 90%.

Tabela 01 – Relatos da literatura sobre a capacidade de descoloração de corantes por microrganismos (fungos e bactérias), de acordo com as condições de ensaio empregadas.

Microrganismo	Concentração do corante	Condições do Ensaio	Taxa de Descoloração (%)	Referência
<i>Daedalea dickinsii</i>	Azul de Metileno 100 mg L ⁻¹	20 mL no total, meio de cultura PDB. Incubação 7 dias a 30 °C	16,51	Nabila et al. (2022)
<i>Ralstonia pickettii</i>		8 mL da cultura de bactéria (1,39 x 10 ⁸ CFU) em meio de cultura até totalizar 20 mL. Incubação 7 dias a 30 °C	80,59	
<i>Daedalea dickinsii</i>	Azul de Metileno 95,24 mg L ⁻¹	10 mL de meio com o microrganismo. Tempo de Incubação: 7 dias a 30 °C	5,94	Purnomo et al. (2024)
<i>Aspergillus oryzae</i>			36,82	
<i>Bacillus coagulance</i>	Ponceau S	10 mL do meio de cultura MSM. 0,5 mL de bactéria inoculada (DO = 1). Concentração de 20 ppm para os corantes. Tempo de incubação: 3 dias e 28 °C	66,63	El-Rahim et al. (2021)
<i>Bacillus subtilis</i>	Evans Blue		92,35	
<i>Lysinibacillus macroides</i>	Brilliant Green		90,74	
<i>Brevibacillus brevis</i>	Tartrazina		62,02	

Fonte: A Autora.

Esses resultados demonstram o elevado potencial biotecnológico do uso de microrganismos, principalmente de bactérias bacilos Gram-positivos, para aplicações em processos de biorremediação de efluentes contendo corantes.

Considerando os aspectos discutidos anteriormente, este trabalho propõe o desenvolvimento e a caracterização de diferentes sistemas baseados em hidrogéis de goma arábica modificada e de farelo de casca de pinhão. Inicialmente, foram desenvolvidos hidrogéis compósitos contendo diferentes proporções do resíduo, os quais foram caracterizados quanto às propriedades de intumescimento e viscoelásticas e avaliados quanto à capacidade de remoção e de reutilização na adsorção do azul de metileno. Também foram sintetizados nanocompósitos de hidrogel contendo nanopartículas de óxido de zinco, cuja caracterização incluiu a avaliação do grau de intumescimento. Adicionalmente, o hidrogel compósito foi investigado como matriz para a imobilização e o crescimento de bactérias do gênero *Bacillus*, visando sua aplicação na remoção e degradação do AM por rota microbiológica. Dessa forma, o diferencial deste trabalho consiste na exploração do farelo da casca de pinhão como componente de uma matriz de hidrogel de goma arábica modificada, investigada em diferentes configurações, abrangendo sua aplicação como material adsorvente, como matriz para a incorporação de ZnO e como suporte para a imobilização microbiana.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver e caracterizar hidrogéis compósitos à base de goma arábica modificada e de farelo de casca de pinhão, investigando diferentes configurações do material para aplicações relacionadas à adsorção de azul de metileno, à incorporação de nanopartículas de ZnO e à imobilização de bactérias do gênero *Bacillus*, com foco em aplicações biotecnológicas e ambientais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar hidrogéis à base de goma arábica modificada e hidrogéis compósitos contendo diferentes proporções de farelo da casca de pinhão, por polimerização radicalar;

Avaliar a influência da incorporação do farelo da casca de pinhão nas propriedades físico-químicas, viscoelásticas e de intumescimento dos hidrogéis;

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ZnO utilizando goma arábica modificada como agente redutor e estabilizante;

Incorporar as nanopartículas de ZnO aos hidrogéis e avaliar a influência dessa incorporação no comportamento de intumescimento dos materiais;

Avaliar a capacidade dos hidrogéis compósitos na remoção do azul de metileno de soluções aquosas por adsorção, incluindo seu potencial de reutilização;

Investigar a utilização dos hidrogéis compósitos como matriz para a inoculação e manutenção da viabilidade de bactérias do gênero *Bacillus*;

Avaliar a capacidade dos hidrogéis contendo bactérias do gênero *Bacillus* de descolorir o azul de metileno em meio aquoso.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para a síntese dos hidrogéis e nanopartículas, o crescimento bacteriano e os ensaios de remoção e descoloração do corante azul de metileno realizados neste trabalho, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 02.

Tabela 02 - Lista dos reagentes, suas procedências e graus de pureza utilizados neste trabalho.

Reagente	Marca	Pureza
Acetona	Neon	P.A.
Ácido acético glacial	Biotec	P.A.
Ácido acrílico	Sigma-Aldrich	99,0%
Azul de metileno	Neon	P.A.
Caldo infusão cérebro sangue (Caldo BHI)	KASVI	-
Goma arábica em pó pura	Synth	-
Hidróxido de sódio	Dinâmica	P.A.
Infusão Cérebro Sangue Ágar (BHI Ágar)	KASVI	-
Metacrilato de glicidila	Sigma-Aldrich	97,0%
N,N-Dimetilacrilamida	Sigma-Aldrich	99,0%
Nitrato de zinco hexahidratado	Sigma-Aldrich	98,0%
Persulfato de potássio	Dinâmica	P.A.

Fonte: A Autora.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do Farelo da Casca de Pinhão

As sementes de pinhão utilizadas neste trabalho foram adquiridas no comércio local em novembro de 2021 e, em parte, coletadas no bosque de araucárias do campus de Uvaranas da UEPG (25°05'35.9"S 50°06'19.7"W). Após a cocção e a remoção do endosperma (semente), as cascas de pinhão (ou tegumentos) foram cuidadosamente limpas e inspecionadas para

garantir que nenhum resíduo de endosperma permanecesse no interior. Em seguida, as cascas foram desidratadas em estufa a 100 °C por aproximadamente 3 h, trituradas em um processador de alimentos devidamente higienizado e submetidas a fracionamento granulométrico por peneira (115 Tyler). Somente a fração com diâmetro inferior a 0,125 mm foi selecionada e assim denominada farelo da casca de pinhão.

4.2.2 Modificação da Goma Arábica

Para realizar a modificação da goma arábica (GA) com metacrilato de glicidila (GMA), foram adicionados 5,0 g de GA a 100,0 mL de água destilada, sob agitação magnética, até a completa solubilização. Na sequência, ajustou-se o pH da solução com ácido acético glacial para 4,5 e, em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de GMA à mistura. Este meio reacional permaneceu sob agitação magnética a 60 °C, sob refluxo, e, após 24 h, o material foi precipitado em álcool etílico absoluto na proporção de 3:1 (v/v). O sólido obtido, através de centrifugação, foi então ressolubilizado em água destilada, congelado e liofilizado (Liofilizador LD1500/Terroni), obtendo-se assim a goma arábica modificada, denominada de GAm (Reis et al., 2006).

Ambas as amostras de GA e GAm foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu FT-IR Prestige-21), em pastilhas de brometo de potássio (KBr). As condições de operação do equipamento foram: 64 scans, resolução de 2 cm⁻¹ e faixa analisada de 400-4000 cm⁻¹. As amostras também foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de prótons (¹H RMN, Bruker AVANCE III, 400 MHz), em que aproximadamente 20 mg dos polissacarídeos foram dissolvidos em 500 µL D₂O como solvente e ácido 3-(trimetilsilil)propanoico-2,2,3,3-D₄ (TMSP-*d*₄) como referência interna, a uma temperatura de sonda de aproximadamente 25 °C. Ambos os equipamentos estão disponíveis nas dependências do Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LabMu/UEPG).

4.2.3 Síntese dos Hidrogéis

Antes da síntese dos HGs, foi sintetizado um dos reagentes espaçadores, o acrilato de sódio (NaAc). Para a síntese do NaAc, o ácido acrílico foi dissolvido em acetona à temperatura ambiente, sob agitação contínua. Em seguida, uma quantidade equimolar de NaOH foi

adicionada lentamente, mantendo-se a agitação. Após a precipitação do sal, o acrilato de sódio foi separado do solvente por filtração a vácuo e seco em estufa ventilada a 35,0 °C por 48 horas.

Para a síntese dos hidrogéis de GA, foram utilizados 400,0 mg de GAm (agente reticulante), 1,04 mL de N,N-dimetilacrilamida (DMAAm, agente espaçador), 1,0 g de NaAc (agente espaçador) e 8,96 mL de água destilada sob agitação. Após obter uma mistura homogênea, a solução foi separada em microtubos contendo 1 mL cada. Esses tubos foram aquecidos a 60 °C e, na sequência, foram adicionados 60 µL de uma solução de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) 0,05 g mL⁻¹ para iniciar o processo de polimerização e reticulação (Lopes et al., 2025a; Reis et al., 2025).

Para a síntese dos compósitos de hidrogéis contendo o farelo da casca de pinhão, seguiu-se a mesma metodologia descrita, porém, adicionou-se 10,0 mg de farelo a cada microtubo antes da adição do persulfato, mantendo-se a agitação magnética. Após a polimerização completa, os hidrogéis foram fracionados em seções transversais com aproximadamente 5,00 mm de altura e 9,00 mm de diâmetro. Essas seções foram intumescidas em água destilada por 48 h, com troca de água a cada 12 h, visando à diálise de possíveis monômeros não polimerizados e de demais resíduos reacionais. Após a diálise, os HGs sintetizados foram secos em estufa a 50 °C até atingirem massa constante. As concentrações de farelo da casca de pinhão utilizadas neste estudo foram definidas com base nos resultados obtidos previamente, nos quais diferentes proporções do resíduo foram avaliadas (Reis et al., 2026; Reis, 2021). A partir desses resultados, foram selecionadas as concentrações de 0 e 100 mg para a preparação dos hidrogéis, denominados HG0P (sem farelo da casca de pinhão) e HG100P (contendo 100 mg de farelo da casca de pinhão).

4.2.4 Ensaios de Intumescimento dos Hidrogéis

Para realizar a medida do Grau de Intumescimento (GI) dos HGs, ou seja, estudar a sua capacidade de absorção de água, uma fração do HG de massa seca conhecida (m_0) foi imersa em 50,0 mL de água destilada. O processo de intumescimento foi analisado, acompanhando-se, por meio de análise gravimétrica, o ganho de massa (água) em intervalos de tempo predeterminados (m_t) ao longo de 48 h, tempo suficiente para que as formulações HG0P e HG100P atingissem equilíbrio. O GI, em cada tempo considerado, foi determinado através da Equação 01, que representa a massa total de água, em gramas, absorvida por grama de hidrogel seco (g g⁻¹) (Lopes et al., 2025b; Reis et al., 2025). Os ensaios foram realizados em triplicata.

$$GI = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (01)$$

4.2.4.1 Estudo da cinética de intumescimento

A cinética de intumescimento dos hidrogéis foi avaliada pelo modelo de Weibull, conforme descrito na Equação 02.

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \left(1 - e^{-kt^d}\right) \quad (02)$$

em que m_t corresponde à massa absorvida no tempo t , m_{eq} representa a massa absorvida no equilíbrio, k é a constante cinética associada à velocidade de intumescimento e d é um parâmetro relacionado ao mecanismo de absorção de água pelo material (Lopes et al., 2025a).

4.2.4.2 Estudo do mecanismo de intumescimento

O mecanismo de intumescimento dos HGs foi determinado a partir da forma linearizada da equação da Lei da Potência (Equação 03). Portanto, neste estudo foram utilizados apenas os valores de massa (m_t) que se encontravam dentro da faixa de até 60% da massa observada no equilíbrio (m_∞), uma vez que os valores superiores a 60% perdem a linearidade. Os valores de k e n , determinados pela equação 03, representam a constante de proporcionalidade e o expoente difusional, respectivamente (Lopes et al., 2025a; Peppas; Colombo, 1997).

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = n \ln t + \ln k \quad (03)$$

O mecanismo de intumescimento é determinado pelo valor do expoente difusional (n), que está relacionado ao formato do HG, conforme apresentado na Tabela 03. Ressaltamos que neste trabalho, os HGs foram produzidos em forma cilíndrica.

Tabela 03 - Mecanismo de intumescimento dos hidrogéis em função do formato e do valor do expoente de difusão (n).

Mecanismo de Intumescimento	Formato do Hidrogel		
	Filmes Finos	Cilindro	Esfera
Difusão Fickiana	$n < 0,5$	$n < 0,45$	$n < 0,43$
Transporte Anômalo	$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$
Transporte Caso II	$n = 1,0$	$n = 0,89$	$n = 0,85$
Transporte Super Caso II	$n > 1,0$	$n > 0,89$	$n > 0,85$

Fonte: Traduzido de LIMA-TENÓRIO, M. K. et al. Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. Chemical Engineering Journal, v. 259, p. 620–629, 2015.

Para avaliar a contribuição dos diferentes mecanismos de transporte de água na etapa inicial do processo de intumescimento, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Peppas-Sahlin. Esse modelo permite determinar os valores das constantes de difusão Fickiana e de relaxamento das cadeias poliméricas no processo de absorção de água pelos hidrogéis que possuem esses dois processos no seu mecanismo (Lopes et al., 2025a; Peppas; Sahlin, 1989). Os dados experimentais são ajustados na equação de Peppas-Sahlin (Equação 04):

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = k_d t^{0.5} + k_r t \quad (04)$$

Em que m_t corresponde à quantidade de água absorvida no tempo t , m_{eq} representa a quantidade de água absorvida no equilíbrio, k_d é a constante associada ao mecanismo de difusão Fickiana e k_r é a constante relacionada ao mecanismo de relaxação macromolecular.

Uma vez determinados os valores de ambas as constantes, é possível calcular a porcentagem da contribuição da difusão Fickiana (F) no processo, segundo a equação 05 (Lopes et al., 2025a; Peppas; Sahlin, 1989):

$$F = \frac{1}{1 + \frac{k_r}{k_d} t^{0.5}} \quad (05)$$

E por consequência, a porcentagem de relaxação macromolecular (R) é obtida pela fórmula:

$$R = 1 - F.$$

4.2.5 Ensaios de Remoção do Corante Azul de Metileno

Os ensaios de remoção do corante AM foram realizados adicionando-se uma fração dos HGs, previamente intumescida até o equilíbrio em água, a 50,0 mL de solução do corante na faixa de concentração entre 20,0 e 200,0 mg L⁻¹, à temperatura ambiente. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo predeterminados ao longo de 48 horas e diluídas para se enquadrarem na curva de calibração. As medidas de absorbância foram realizadas por espectrofotometria na região do UV-Visível em microplacas de 96 poços utilizando um leitor de microplacas (BIOTEK, Epoch 2, equipamento disponível no Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa), no comprimento de onda de 665 nm, e a concentração do corante em solução foi calculada através de duas curvas de calibração para o AM, construídas na faixa de 2,0 a 20,0 mg L⁻¹ ($y = 0,0543x + 0,0748$ $R^2 = 0,9988$) e de 20,0 a 100,0 mg L⁻¹ ($y = 0,0326x + 0,5548$ $R^2 = 0,9702$). A porcentagem de remoção foi calculada a partir da Equação 06, em que C_0 é a concentração inicial do corante e C_t é a concentração do corante determinada em cada intervalo de tempo. Os ensaios foram realizados em triplicata.

$$Remoção (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (06)$$

A capacidade de adsorção (q) dos HG foi calculada pela Equação 07, em que C_0 é a concentração inicial do corante, C_t é a concentração do corante após um determinado tempo t , V é o volume da solução de azul de metileno utilizada e m é a massa inicial de cada fração do hidrogel. O valor determinado, dado em mg g⁻¹, representa a massa de corante em mg que pode ser adsorvida por grama de material (Maijan et al., 2020).

$$q = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{m} \right] V \quad (07)$$

4.2.5.1 Isotermas de adsorção

Os experimentos de isotermas de adsorção foram conduzidos utilizando os dados de remoção do corante no equilíbrio, por meio do ajuste aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin (Mozaffari Majd et al., 2022).

A isoterma de Langmuir assume a formação de uma monocamada adsorvida em uma superfície homogênea, sendo representada pela Equação 08 (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (08)$$

A isoterma de Freundlich (Equação 09) descreve a adsorção em superfícies heterogêneas e multicamadas, considerando a distribuição não uniforme de energia dos sítios ativos, ou seja, a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente varia ao longo dos sítios ativos (Freundlich, 1906):

$$q_e = k_F C_e^{n_F} \quad (09)$$

O modelo de Sips (Equação 10) combina os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo adequado para sistemas heterogêneos em baixas concentrações de adsorbato e tendendo ao comportamento de Langmuir em altas concentrações do mesmo (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{q_{m,SP} K_{SP} C_e^{n_{SP}}}{1 + K_{SP} C_e^{n_{SP}}} \quad (10)$$

A isoterma de Temkin (Equação 11) considera os efeitos das interações adsorbato-adsorvente, assumindo que o calor de adsorção decresce linearmente com o aumento da cobertura superficial (Temkin, 1940):

$$q_e = \frac{RT}{b_{TM}} \ln K_{TM} C_e \quad (11)$$

Nas equações 08, 09, 10 e 11, q_e representa a capacidade de adsorção no equilíbrio, $q_{m,L}$ e $q_{m,SP}$ correspondem às capacidades máximas de adsorção para os modelos de Langmuir e Sips, respectivamente, K_L é a constante de Langmuir relacionada à afinidade do adsorbato pelo adsorvente, e C_e é a concentração de equilíbrio do corante em solução. Os parâmetros K_F e n_F são constantes empíricas do modelo de Freundlich, associadas, respectivamente, à capacidade de adsorção e à intensidade do processo. Já K_{SP} e n_{SP} correspondem às constantes do modelo de Sips, enquanto b_{TM} e K_{TM} são constantes do modelo de Temkin, relacionadas ao calor de adsorção e ao equilíbrio de ligação.

4.2.5.2 Reuso dos hidrogéis

Para avaliar a reutilização dos hidrogéis na adsorção do AM, os materiais foram mantidos em contato com 50,0 mL de soluções do corante nas concentrações de 20,0 a 200,0 mg L⁻¹, durante 48 h. Após esse período, alíquotas foram retiradas e a concentração residual de AM foi determinada por espectrofotometria na região do UV-Visível em microplacas de 96 poços utilizando um leitor de microplacas (BIOTEK, Epoch 2), no comprimento de onda de 665 nm. A porcentagem de remoção foi calculada utilizando a Equação 06, e a capacidade de remoção (q) foi calculada a partir da Equação 07. Após cada ciclo de adsorção, os hidrogéis foram transferidos para 100,0 mL de uma nova solução de AM, mantendo-se a concentração inicial do ciclo anterior, e o procedimento foi repetido por cinco ciclos consecutivos. Para a concentração de 200,0 mg L⁻¹, foram realizados seis ciclos de adsorção. O experimento foi conduzido em triplicata.

4.2.6 Propriedades Mecânicas dos Hidrogéis

4.2.6.1 Análise reológica

Os ensaios reológicos, realizados em duplicata, com as amostras HG0P e HG100P, foram realizados em reômetro TA DHR3 (equipamento disponível no Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos não Newtonianos, Campus Curitiba, sede EcoVille da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, com auxílio da pesquisadora Yane Honorato), no modo oscilatório, com disco ranhurado de 40 mm. Os ensaios foram conduzidos com os hidrogéis previamente intumescidos até o equilíbrio, a fim de reproduzir condições próximas às do estado de aplicação do material. O ensaio oscilatório com variação da taxa de deformação foi realizado com variação de 0,01 a 100% e frequência angular de 6,28 rad s⁻¹ (1 Hz), e o ensaio oscilatório com variação da frequência angular foi realizado com variação de 0,05 a 200 rad s⁻¹, taxa de deformação de 5%. Ambos os ensaios foram realizados a 25 °C e sob pressão atmosférica Ata et al. (2025).

4.2.6.2 Ensaios de compressão

As propriedades mecânicas sob compressão dos hidrogéis foram avaliadas por meio de ensaios uniaxiais de compressão, realizados em uma máquina universal de ensaios Shimadzu

AG-I 10 kN (disponível no Laboratório de Análises Mecânicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com o auxílio do Professor Luiz Antônio Pinheiro). Os ensaios foram conduzidos com os hidrogéis previamente intumescidos até o equilíbrio, a fim de reproduzir condições próximas às do estado de aplicação do material. As dimensões dos hidrogéis (diâmetro e altura) foram determinadas antes de cada ensaio, e os HGs foram posicionados em um prato de compressão. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente, sob velocidade de deformação constante de 5 mm min^{-1} , aplicada ao longo do eixo longitudinal das amostras até a falha estrutural. Os ensaios foram realizados com 10 réplicas.

4.2.7 Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de Hidrogéis

4.2.7.1 Síntese das nanopartículas de ZnO

A síntese das nanopartículas de ZnO (NpsZnO), foi realizada adaptando-se a metodologia de Kambale e colaboradores (2023). Para tanto, em 22,5 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adicionaram-se 5,0 mL de uma solução de Gam a 65 mg mL^{-1} , à temperatura ambiente. Na sequência, o pH da solução foi ajustado para 10,0 com uma solução de NaOH a 10% (m/v). Esta mistura foi então aquecida a 70°C e mantida sob agitação magnética durante 1 hora. Na sequência, a solução foi centrifugada a 2000 rpm por 25 minutos, visando à separação do precipitado, que foi lavado com água destilada e liofilizado para posterior caracterização. O precipitado branco obtido é as NpsZnO.

Para a caracterização das NpsZnO, realizaram-se análises de Difratomia de Raios X (DRX, Ultima IV/Rigaku), de Espectroscopia na Região UV-Visível (UV-Vis, BIOTEK, Epoch 2) e de Análise de Tamanho de Nanopartículas por Espalhamento Dinâmico da Luz (Nano Zs90/Malvern), sendo as duas últimas realizadas com as NpsZnO na concentração de 0,04% (m/v). Estes equipamentos encontram-se disponíveis no C-LabMu/UEPG.

4.2.7.2 Síntese dos nanocompósitos de hidrogéis

Os nanocompósitos de hidrogel contendo NpsZnO foram obtidos por meio de sua incorporação às formulações HG0P e HG100P descritas anteriormente no item 4.2.3. Para tanto, a suspensão contendo NpsZnO foi incorporada à formulação do hidrogel, de modo que o volume dessa suspensão correspondesse a 5% do volume total da mistura reacional destinada à síntese dos hidrogéis. A quantidade de GAM utilizada na síntese dos nanocompósitos foi

devidamente considerada no balanço global da formulação, de modo que a massa total de GAm empregada no sistema final foi mantida constante em 400 mg. Os demais reagentes, as proporções e as etapas experimentais seguiram o procedimento descrito no item 4.2.3. Desta forma, foram obtidos os nanocompósitos de hidrogéis denominados HG0P/ZnO e HG100P/ZnO.

4.2.7.3 Caracterização dos nanocompósitos de hidrogéis

Os nanocompósitos de hidrogéis HG0P/ZnO e HG100P/ZnO foram caracterizados quanto ao grau de intumescimento e ao mecanismo de transporte de massa, conforme metodologia previamente descrita no item 4.2.4. Essas análises permitiram avaliar a influência da incorporação de NpsZnO sobre a capacidade de absorção de água e o comportamento das matrizes poliméricas.

Adicionalmente, foi conduzido um ensaio para verificar a estabilidade do ZnO na matriz polimérica dos HGs, por meio da análise do zinco metálico no meio aquoso após o processo de intumescimento dos hidrogéis, como resultado da lixiviação. Para isso, os hidrogéis HG0P/ZnO e HG100P/ZnO foram intumescidos em 50 mL de água ultrapura por 48 h. As alíquotas da solução aquosa foram então coletadas antes e após cada ciclo de intumescimento. A presença de zinco no meio foi então pesquisada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (Varian/AA240FS, equipamento disponível no C-LabMu/UEPG, com o auxílio do pesquisador Carlos Alberto Ferreira dos Santos e da professora Vanessa Egéa dos Anjos) devidamente calibrado com uma curva de Zn de 0,1 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($y = 0,1340x + 0,2273$ $R^2 = 0,9681$ $LD = 0,279 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 0,847 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.2.8 Hidrogéis como Suporte para Crescimento de Bactérias

4.2.8.1 Seleção da bactéria

Esta etapa do trabalho foi realizada em conjunto e descrita previamente na Dissertação de Mestrado do acadêmico Gabriel Doroze Bersanette (2024), sob orientação do Professor Marcos Pileggi. Assim, foram estudados 12 isolados bacterianos distintos obtidos a partir do mel e da própolis de abelhas Jataí (*Tetragonisca angustula*), disponíveis na coleção de culturas bacterianas do Laboratório do Grupo de Pesquisa em Microbiologia Ambiental, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Estes isolados bacterianos foram testados quanto às

suas capacidades de descolorir o corante AM em meio sólido BHI ágar (Infusão do Coração do Boi 10,00 g L⁻¹; Mistura de Peptona 10,0 g L⁻¹; Infusão de Cérebro de Bezerra 7,5 g L⁻¹; Cloreto de Sódio 5,0 g L⁻¹; Fosfato Dissódico 2,5 g L⁻¹; Dextrose 2,0 g L⁻¹; Ágar Bacteriológico 15,0 g L⁻¹), na faixa de concentração entre 10,0 e 100,0 mg L⁻¹. Após o plaqueamento, as placas foram incubadas a 30 °C por 24 h e, em seguida, os isolados que apresentaram maior capacidade de descoloração do corante foram selecionados para os testes em caldo BHI.

Para tanto, os isolados bacterianos foram pré-inoculados em 100 mL do caldo BHI (Peptona de Gelatina 10,0 g L⁻¹; Infusão de Coração do Porco 10,00 g L⁻¹; Infusão de Cérebro de Porco 7,5 g L⁻¹; Cloreto de Sódio 5,0 g L⁻¹; Fosfato Dissódico 2,5 g L⁻¹; Dextrose 2,0 g L⁻¹, pH = 7,4), e, na sequência, foram inoculados em meios contendo o AM, de maneira que a densidade óptica (DO) inicial fosse de 0,05 em 600 nm, as concentrações do corante AM fossem de 10, 50, 100 e 500 mg L⁻¹ e o volume final fosse de 25 mL. Estes ensaios foram realizados em triplicata. Para avaliar a eficiência do processo de descoloração do meio pelos isolados bacterianos, alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo definidos, centrifugadas e suas absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de 665 nm, por espectroscopia na região do UV-Visível, em microplacas de 96 poços, utilizando um leitor de microplacas (BIOTEK/Epoch 2). Os cálculos de concentração foram realizados utilizando a curva de calibração na faixa de 5,0 a 50,0 mg L⁻¹ do corante e os cálculos de porcentagem de remoção foram realizados de acordo com a Equação 06, apresentada na Seção 4.2.5.

Ao final dos ensaios de descoloração, o isolado bacteriano que apresentou maior potencial de descoloração do AM foi submetido à identificação por espectrometria de massas com ionização e dessorção a laser assistida por matriz e analisador por tempo de voo (MALDI-TOF, do inglês *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*). Para o preparo da amostra, uma pequena porção da colônia bacteriana foi depositada diretamente em uma placa metálica apropriada para a análise. Em seguida, adicionou-se 1 µL da solução de matriz, constituída por ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (HCCA), dissolvida em uma mistura de solvente orgânico e ácido. A amostra foi mantida à temperatura ambiente até a completa secagem, permitindo a formação de cristais da matriz contendo proteínas bacterianas. Posteriormente, a amostra foi analisada em equipamento MALDI-TOF, e o perfil de massas obtido foi utilizado para a identificação taxonômica do isolado por comparação com os espectros de referência disponíveis no banco de dados do sistema.

A partir da identificação, o isolado foi classificado como pertencente ao gênero *Bacillus* (*Bacillus* sp.) e selecionado para os ensaios de crescimento e manutenção da viabilidade bacteriana nas matrizes poliméricas dos hidrogéis HG0P e HG100P.

4.2.8.2 Crescimento bacteriano nos hidrogéis

Para avaliar o potencial dos HGs como suporte para a inoculação e a manutenção da viabilidade de bactérias, foram inicialmente realizados ensaios de toxicidade com a cepa bacteriana selecionada (CMA 8). Para isso, as bactérias foram plaqueadas em ágar BHI, com e sem o corante AM (100 mg L^{-1}). Em seguida, os hidrogéis HG0P e HG100P, secos e previamente esterilizados por autoclavagem, foram posicionados no centro das placas, que então foram incubadas a 37°C por 24 h. A toxicidade dos hidrogéis foi avaliada qualitativamente pela presença ou ausência de halo de inibição do crescimento e de descoloração ao redor dos HGs. Estes ensaios foram realizados em triplicata.

Simultaneamente, foram realizados ensaios de intumescimento e estudo do mecanismo de intumescimento, conforme descrito no item 4.2.4, utilizando, contudo, o caldo BHI como meio em substituição à água, com o objetivo de investigar a influência do meio de cultivo sobre o comportamento dos hidrogéis e verificar se alterações em suas propriedades poderiam comprometer sua utilização como suporte para a imobilização bacteriana. Estes ensaios foram realizados em triplicata.

Finalmente, os ensaios de inoculação das bactérias nos HGs foram conduzidos por imersão das frações HG0P e HG100P secas e estéreis em caldo BHI previamente inoculado com *Bacillus* sp., ajustado para uma DO inicial de 0,05. As amostras permaneceram sob agitação a 37°C por 24 h, a fim de permitir a colonização dos HGs pelas bactérias. Em seguida, os hidrogéis intumescidos foram transferidos para placas de Petri e incubados a 37°C por mais 48 horas. A viabilidade bacteriana nos hidrogéis foi determinada pela quantificação da densidade óptica das células recuperadas após suspensão em solução salina estéril. Estes ensaios foram realizados em triplicata, em que, primeiramente, os HGs foram mantidos submersos em 10 mL de solução salina por 30 min, sob agitação, para avaliar o crescimento na superfície do material e, na sequência, a solução foi substituída por uma nova e o material foi macerado, para avaliar o crescimento no interior da matriz polimérica.

Complementarmente, a colonização dos HGs por bactérias foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG, Tescan/Mira 3), a fim de confirmar a adesão e a presença das bactérias na superfície e no interior dos HGs.

4.2.8.3 Ensaios de descoloração do corante azul de metileno pelas bactérias inoculadas nos hidrogéis

Os ensaios de descoloração do AM pelos hidrogéis HG0P e HG100P inoculados com *Bacillus* sp. foram realizados utilizando uma solução de 100 mg L⁻¹ do corante preparada em caldo BHI. Após o processo de inoculação e incubação com a bactéria, conforme descrito no item 4.2.8.2, os HGs foram submersos no meio contendo o corante e mantidos em uma incubadora com agitação constante, a 37 °C. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, alíquotas da solução foram coletadas, centrifugadas para remoção das células e analisadas por espectroscopia na região UV-Vis (BIOTEK, Epoch 2) para determinação da concentração de azul de metileno, a partir de uma curva de calibração de 5,0 a 100,0 mg L⁻¹ de AM em meio BHI ($y = 0,0168x + 0,2935$ $R^2 = 0,9722$). Estes ensaios foram realizados em triplicata e a porcentagem de remoção do corante foi calculada por meio da Equação 06, apresentada na Seção 4.2.5.

Os ensaios foram conduzidos com HGs inoculados, submetidos a diferentes períodos de armazenamento antes da exposição ao corante, com o objetivo de avaliar a manutenção da viabilidade bacteriana ao longo do tempo e sua influência na capacidade de descoloração do azul de metileno. Esse armazenamento foi realizado com os HGs previamente secos a 37 °C até massa constante e, em seguida, armazenados em estufa à mesma temperatura por 4 e 5 meses.

4.2.9 Análises Estatísticas

Os dados dos experimentos realizados foram submetidos a análises estatísticas para avaliar se existem diferenças significativas entre os HGs. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk e a homogeneidade das variâncias pelo teste de Levene. Para comparar três ou mais grupos, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA *one-way*), seguida do teste de comparações múltiplas de Tukey. Para comparações diretas entre dois grupos, aplicou-se o teste *t* de Student para amostras independentes. Todas as análises consideraram um nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Os resultados foram expressos como média $\pm$ desvio padrão e as diferenças estatísticas foram indicadas por letras sobrescritas nos gráficos e tabelas.

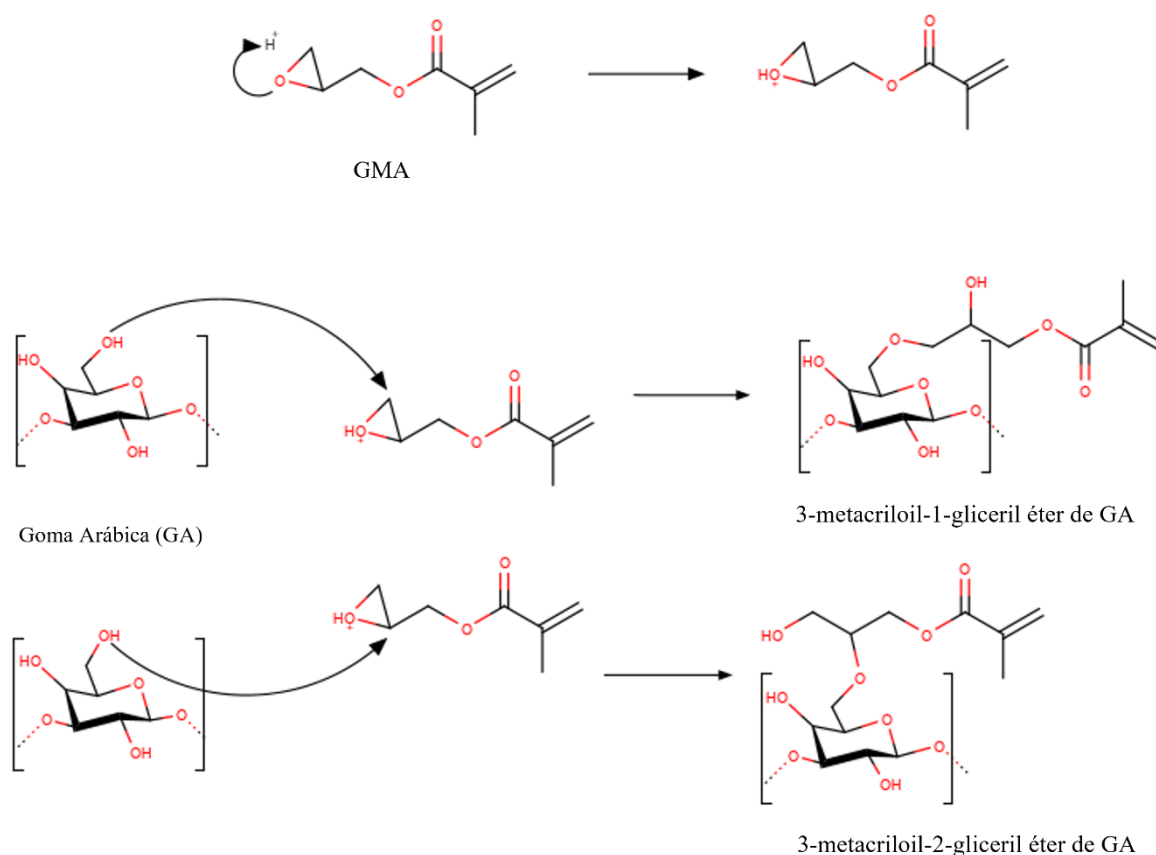
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MODIFICAÇÃO DA GOMA ARÁBICA COM METACRILATO DE GLICIDILA

Para a síntese de hidrogéis químicos, é necessária a formação de ligações covalentes entre os monômeros e macromonômeros presentes no meio reacional. No caso dos hidrogéis sintetizados neste trabalho, as ligações são formadas por meio de reações radicalares, nas quais os radicais presentes em solução (persulfato) atacam os grupos vinílicos dos monômeros (agentes espaçadores), resultando na formação de novas ligações.

A GA (macromonômero e agente reticulante), apesar de apresentar uma elevada quantidade de grupos hidroxila em sua estrutura, diferentemente da DMAAm e do NaAc (monômeros espaçadores), não possui grupos vinílicos naturalmente, sendo, assim, necessária sua modificação química. Desta forma, a reação de modificação da GA foi realizada com o reagente GMA em meio ácido, na qual se observa a abertura do anel epóxido, levando à formação de dois subprodutos: o 3-metacrilóil-1-gliceril éter de GA e o 3-metacrilóil-2-gliceril éter de GA, ambos os derivados possuindo os grupamentos vinílicos de interesse (Figura 09). Assim a fração modificada, denominada de GAM torna-se passível de reagir com os radicais durante a síntese dos hidrogéis estabelecendo ligações cruzadas com os agentes espaçadores (Guilherme et al., 2005; Pellá et al., 2023a).

Figura 09 - Mecanismo da reação de modificação da goma arábica (GA) com o metacrilato de glicidila (GMA) pela rota ácida, resultando na formação dos dois subprodutos de interesse: o 3-metacrilóil-2-gliceril éter de goma arábica e o 3-metacrilóil-1-gliceril éter de goma arábica (GAm).



Fonte: Adaptado de PELLÁ, M. et al. Adjusting Experimental Parameters to Modify Corn Starch with Glycidyl Methacrylate to Tune Specific Properties. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 34, n. 2, p. 263–275, 2023.

Durante este processo de modificação em meio ácido, a primeira etapa é a protonação do anel epóxido do GMA, devido à tensão do anel heterocíclico. Os epóxidos são reconhecidos por sua alta reatividade, a qual é intensificada pela protonação. Essa maior reatividade é atribuída ao álcool formado após a protonação, que se revela um grupo de saída mais eficiente do que os alcóxidos em reações de substituição nucleofílica. Tal cenário possibilita a ação da GA como nucleófilo, direcionada ao anel epóxido, cujo ataque pode ocorrer em qualquer um dos átomos de carbono do anel, conduzindo, assim, à formação dos dois produtos já mencionados. Posteriormente ao ataque nucleofílico, a desprotonação de um próton na estrutura da GA propicia a obtenção dos produtos e a restauração do catalisador (Pellá, M. et al., 2023).

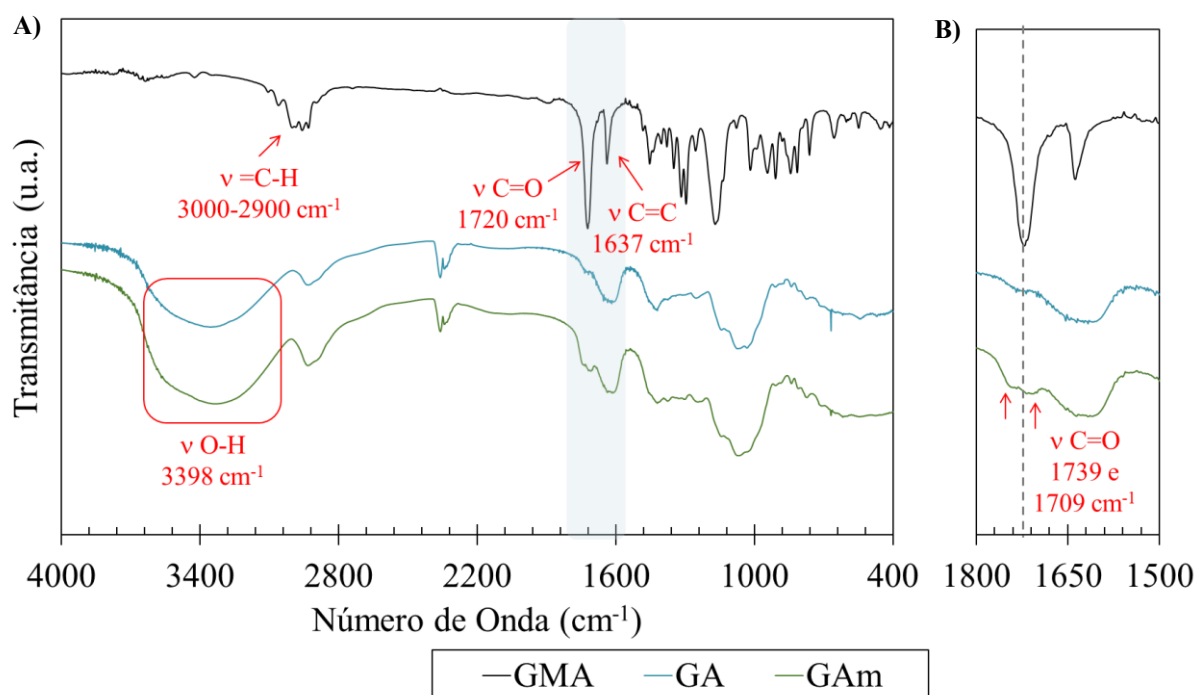
A modificação da GA em GAm foi confirmada por meio de análises espectroscópicas de FTIR e de RMN de ^1H , por meio da comparação dos espectros obtidos das frações GA, GMA e GAm.

Na Figura 10, são apresentados os espectros de FTIR. Desta forma, no perfil de transmitância do GMA foi possível verificar bandas na região entre 3030 e 2900 cm^{-1} ,

referentes à ligação C–H dos grupos =CH e bandas em 1720 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} , referentes à deformação axial dos grupamentos C=O e C=C, respectivamente e, por fim, tem-se a banda em 906 cm^{-1} que se refere a deformação das ligações C–O–C do anel epóxido, estando estes sinais condizentes e característicos para a estrutura do GMA (Figura 10) (Pellá et al., 2023a; Pereira et al., 2021b; Reis et al., 2006; Silverstein; Webster; Kiemle, 2007). Já nos espectros da GA e da GAm, observaram-se três bandas principais, localizadas em torno de 3400 , 1750 e 1100 cm^{-1} (Figura 10). A banda larga encontrada em 3398 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da ligação O–H dos grupos hidroxila presentes na cadeia dos polissacarídeos, já a banda localizada entre 1100 e 1000 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial das ligações C–O e C–O–C das ligações glicosídicas dos polissacarídeos.

A modificação introduzida na estrutura da GA pela reação com o GMA pode ser evidenciada pela análise da banda entre 1700 e 1750 cm^{-1} . Esta região refere-se à deformação axial das carbonilas e foi possível notar que esse sinal aparece tanto no espectro do GMA quanto no da GA não modificada, já que ambas possuem carbonilas em sua estrutura (grupo éster no GMA e unidades de ácido glucurônico na GA). Contudo, quando se comparam esses espectros ao da GAm, nesta mesma região, observam-se dois sinais, em 1739 e 1709 cm^{-1} , diferentemente das outras estruturas, que apresentam apenas um sinal (região ampliada na Figura 10). Esta mudança é considerada pela literatura uma evidência da reação de modificação da GA em GAm (Pereira et al., 2021b; Pretsch; Bühlmann; Affolter, 2000; Reis et al., 2006; Silverstein; Webster; Kiemle, 2007).

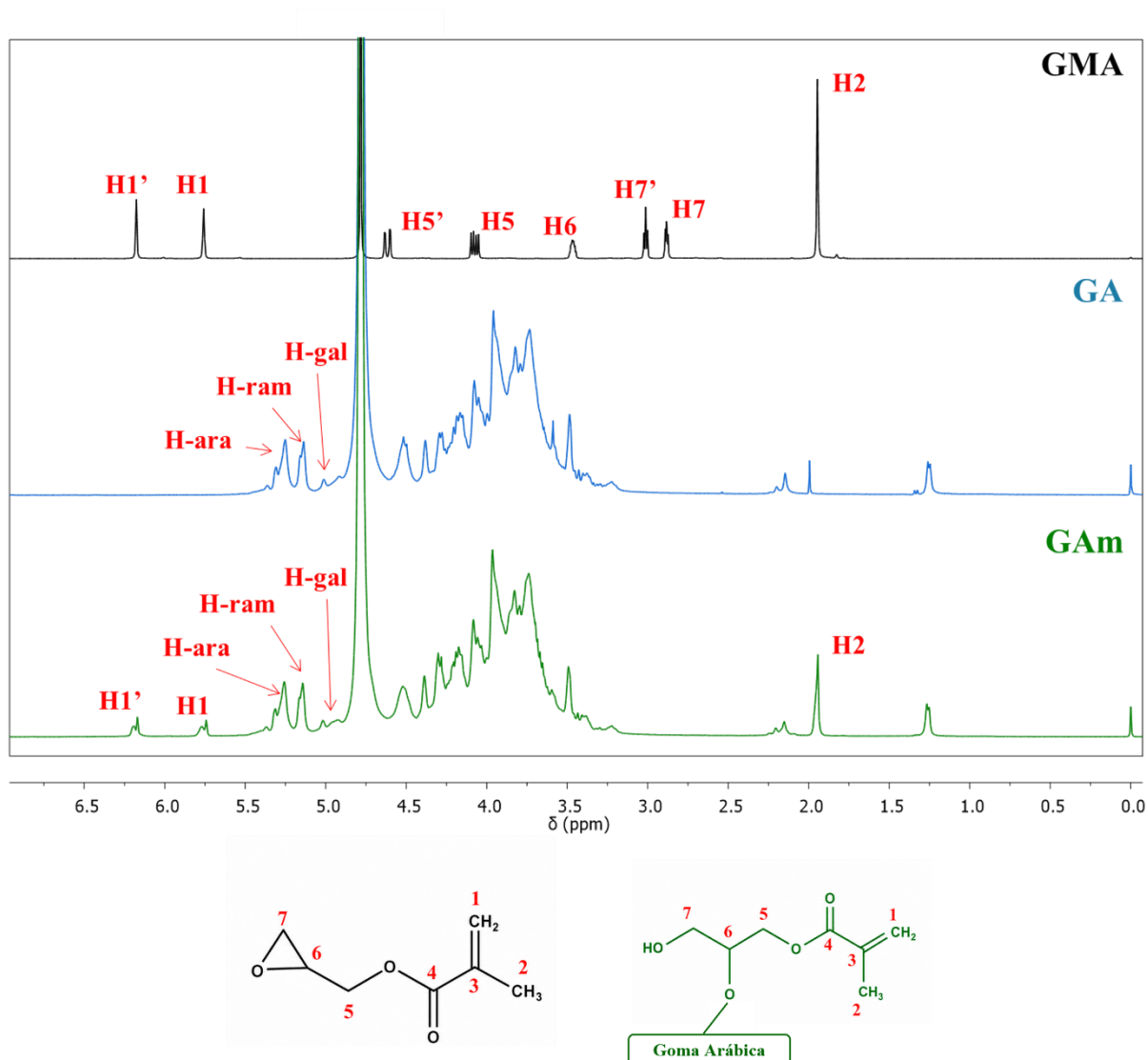
Figura 10 - (A) Espectros de FTIR do GMA, da goma arábica (GA), da goma arábica modificada com GMA (GAm). (B) Ampliação dos três espectros na região entre 1800 e 1500 cm^{-1} .



Fonte: A Autora.

Para complementar a caracterização das amostras, também foram realizadas análises de RMN de ^1H . Assim, no espectro de ^1H da fração GMA (Figura 11), observaram-se dois singletos referentes aos hidrogênios vinílicos, assinalados como H1 e H1' ($\delta = 5,76$ e $6,18$), e outro sinal, referente aos hidrogênios metilênicos do grupo metacrilóil, assinalado como H2 ($\delta = 1,95$). Ainda no espectro do GMA, observam-se sinais dos hidrogênios do anel epóxido: dois tripletos, designados H7 e H7' ($\delta = 3,01$ e $2,88$), e um multipletto ($\delta = 3,47$) (Pellá, M. et al., 2023). Já nos espectros das frações polissacarídicas GA e GAm (Figura 11) destacam-se os sinais referentes aos hidrogênios anoméricos das unidades monossacarídicas majoritárias: em $\delta = 5,00$ referente a β -D-galactopirranose, em $\delta = 5,14$ referente a α -L-raminopirranose e em $\delta = 5,26$ referente a α -L-arabinofuranose (Sims; Furneaux, 2003). Ao comparar os espectros de GA e GAm, verificou-se que a principal diferença entre eles é a presença, em GAm, dos mesmos sinais observados no espectro de GMA. Assim, foi possível identificar no espectro de GAm os sinais dos hidrogênios vinílicos (H1 e H1'), em $\delta = 5,74$ e $6,17$, e dos hidrogênios metilênicos (H2), em $\delta = 1,94$. Além disso, se compararmos os espectros de GMA com GAm, foi possível notar a ausência dos sinais referentes aos H7 e H7' do GMA, isso ocorre devido à abertura do anel epóxido, sendo mais uma evidência da modificação da GA para GAm (Lima-Tenório et al., 2015; Pereira et al., 2021b).

Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H e respectivas estruturas das frações de metacrilato de glicidila (GMA, preto), goma arábica (GA, azul) e goma arábica modificada (GAm, verde).



Fonte: A Autora.

Através do espectro de ^1H , foi possível ainda quantificar o grau de modificação da fração GAm, através do cálculo da integral (I), ou área total, dos sinais referentes ao H1 e H1' ($\delta = 5,76$ e $6,18$) e da integral do sinal referente às metilas do TMS- d_4 ($\delta = 0,00$), utilizado como padrão interno para as análises de RMN de ^1H (Gerola et al., 2016). Os valores encontrados para cada integral foram, então: 0,95 para a $I_{\delta=5,76}$; 0,96 para a $I_{\delta=6,18}$ e 2,84 para a I_{TMS} . Estes valores foram aplicados à Equação 12.

$$GM (\%) = \left[\frac{(I_{\delta=5,76} + I_{\delta=6,18}) \times 0,5}{I_{\text{TMS}}} \right] \times 100 \quad (12)$$

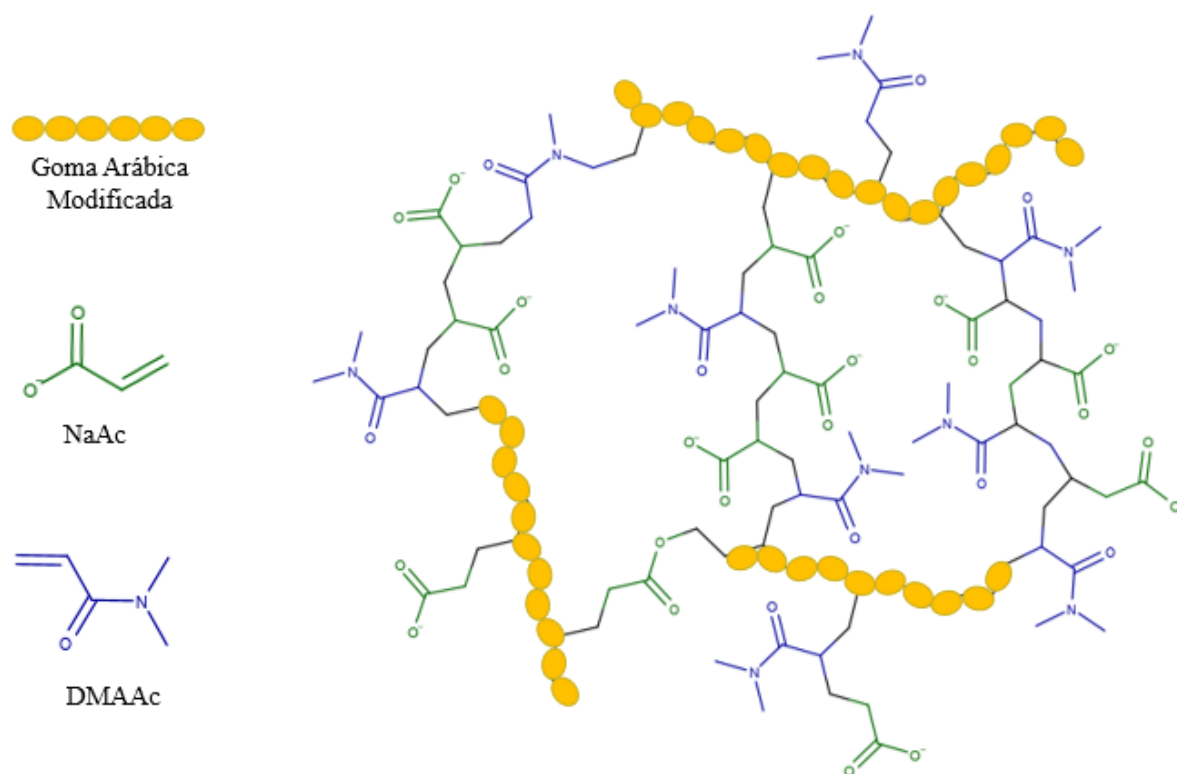
Desta forma, calculou-se que o grau de modificação da fração GAM foi de 33,63%. Este valor indica que a reação foi bem-sucedida, uma vez que outros trabalhos da literatura relataram um grau de modificação próximo de 15% (Gerola et al., 2016; Pereira et al., 2021b).

Além dessas evidências, outro aspecto que corrobora o sucesso da modificação química da goma arábica é a formação de hidrogel pela metodologia descrita neste trabalho. Isso ocorre porque o polissacarídeo não modificado não apresenta grupos funcionais adequados para estabelecer as ligações cruzadas necessárias à formação de uma rede tridimensional estável nas condições empregadas. Como evidência adicional, foi realizada uma tentativa de síntese utilizando a GA não modificada, na presença de DMAAm e NaAc. Entretanto, não foi observada a formação do hidrogel, o que corrobora a importância da modificação química da goma arábica para a obtenção do material.

5.2 HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA COM FARELO DA CASCA DE PINHÃO

Como mencionado anteriormente, os hidrogéis foram sintetizados por reação de polimerização via radical livre. Nesta síntese, a GAM é o macromônomo que atua como agente reticulante, enquanto os monômeros DMAAm e NaAc são os agentes espaçadores que atuarão na formação da matriz do hidrogel. Assim, para a síntese descrita no item 4.2.3 de Materiais e Métodos, esses três compostos foram inicialmente solubilizados em água destilada. A solução foi então aquecida a 60 °C e, somente então, foi adicionado o radical persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$). Este é chamado de iniciador da reação, uma vez que em temperaturas maiores que 60° C, o persulfato sofre clivagem homolítica, formando radicais $SO_4^{\cdot-}$ que reagem com os grupamentos vinílicos ($C=C$) presentes nas estruturas dos agentes reticulantes e espaçadores formando outros radicais ou macrorradicais, no caso da GAM, que por sua vez reagem com outros grupos vinílicos e assim por diante, causando uma reação em cadeia que resulta na completa polimerização dos reagentes, formando assim o HG (Lima-Tenório et al., 2015). A Figura 12 apresenta uma representação esquemática da estrutura interna do hidrogel HG0P obtido após a polimerização.

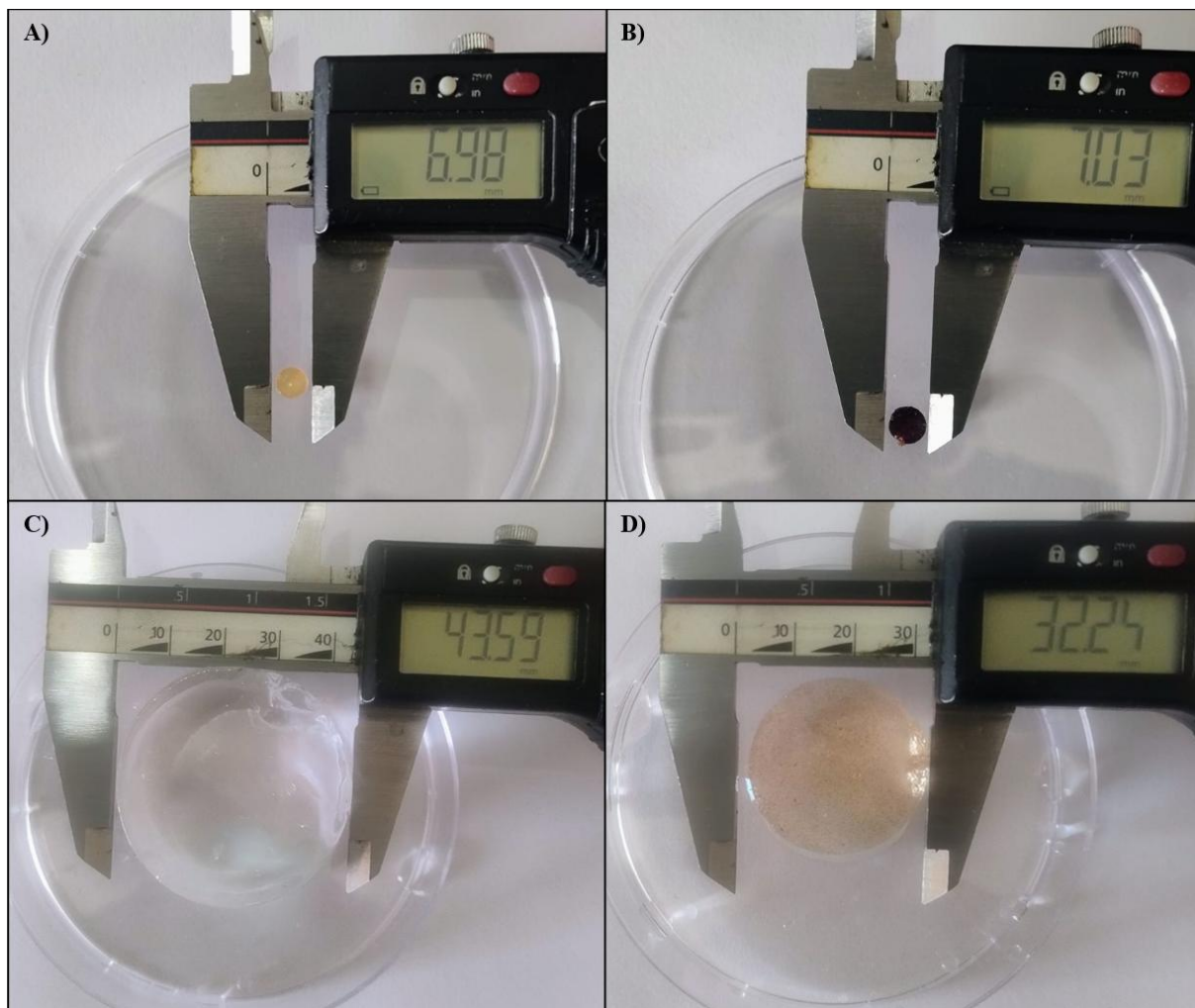
Figura 12 - Representação esquemática da matriz polimérica do hidrogel após a reação radicalar, com formação de reticulação entre o macromonômero da goma arábica modificada (agente reticulante) e os monômeros dimetilacrilamida e acrilato de sódio (agentes espaçadores).



Fonte: A Autora.

Quanto à síntese do compósito de hidrogel HG100P contendo farelo de casca de pinhão, o mecanismo de formação do HG é o mesmo. Contudo, neste caso, ocorre a incorporação desta carga lignocelulósica à matriz do hidrogel. Interações por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes tanto na GAM quanto na lignina e na celulose da casca podem ser estabelecidas e este processo pode afetar as propriedades mecânicas do material (De Souza et al., 2019). Além disso, devido a estas interações, a presença do farelo no meio reacional pode representar um obstáculo para o processo de polimerização, interferindo no grau ou padrão de reticulação da matriz polimérica do hidrogel e, conseqüentemente, em suas propriedades mecânicas, podendo afetar seu comportamento de absorção de água, ou seja, afetar o processo e o mecanismo de intumescimento (Han et al., 2023). Vale ressaltar, contudo, que a massa de farelo utilizada neste trabalho (100 mg) não comprometeu a síntese nem a estabilidade física do hidrogel produzido. Na Figura 13, pode-se observar o aspecto físico e macroscópico do hidrogel seco e após atingir o equilíbrio de intumescimento em água destilada.

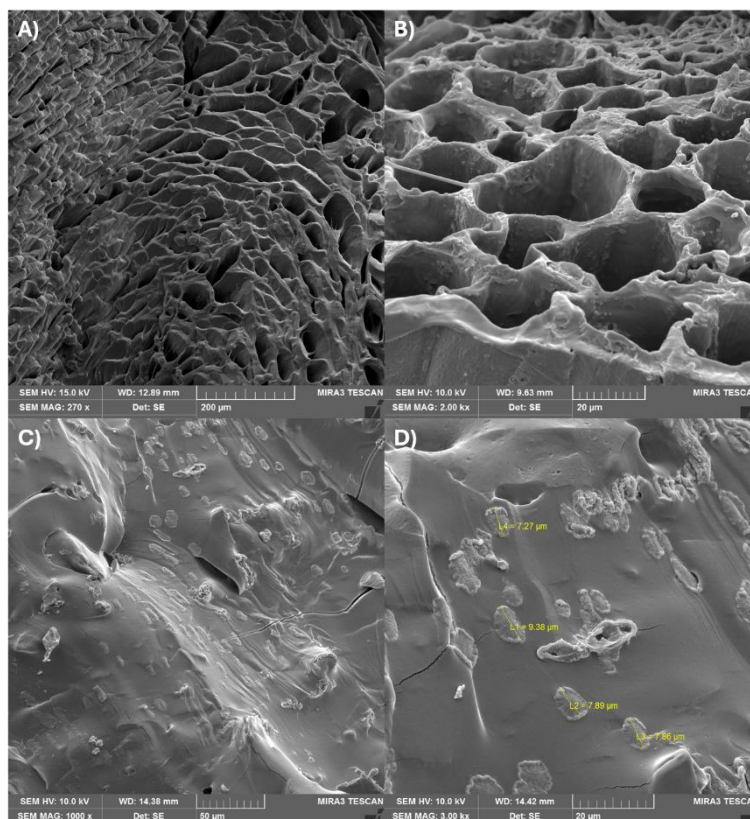
Figura 13 - Hidrogéis secos e após intumescimento em água: A) HG0P seco, B) HG100P seco, C) HG0P intumescido e D) HG100P intumescido.



Fonte: A Autora.

As micrografias de MEV evidenciaram diferenças morfológicas entre as formulações. O HG0P (Figuras 14A e 14B) apresentou uma estrutura predominantemente porosa, caracterizada por cavidades de diferentes dimensões e por paredes interconectadas. Com a incorporação do farelo de casca de pinhão, no HG100P (Figuras 14C e 14D), não foi possível visualizar os poros do HG, apresentando-se uma morfologia mais compacta e heterogênea, com estruturas particuladas distribuídas sobre a matriz, possivelmente do CP. Na Figura 14D, as estruturas atribuídas ao farelo apresentaram dimensões entre 7,27 e 9,38 μm , evidenciando sua presença na matriz do hidrogel.

Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos hidrogéis HG0P e HG100P. (A) HG0P, ampliação de 270x; (B) HG0P, ampliação de 2.000x; (C) HG100P, ampliação de 1.000x; e (D) HG100P, ampliação de 3.000x, com indicação das dimensões das estruturas associadas ao farelo de casca de pinhão.



Fonte: A Autora.

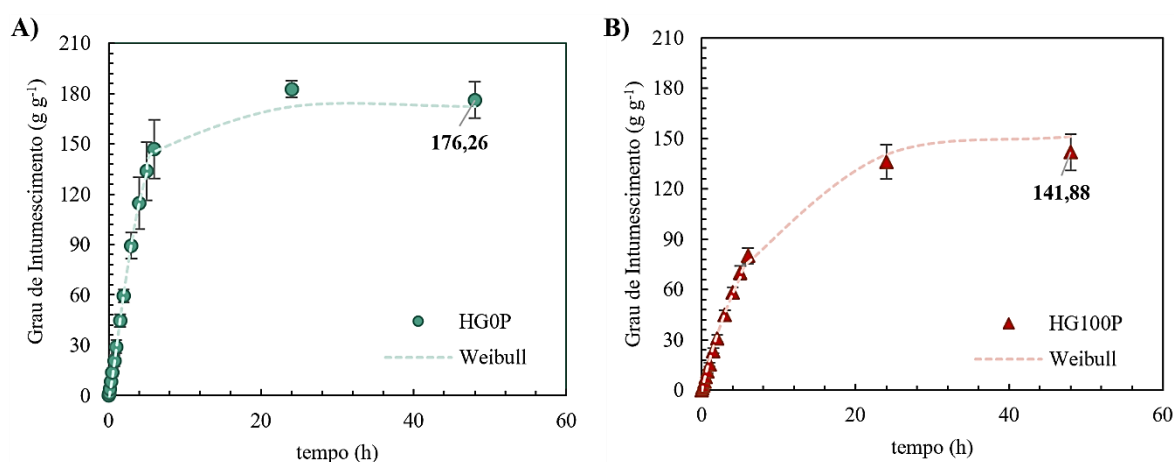
5.2.1 Grau e Mecanismo de Intumescimento

O estudo do grau e do mecanismo de intumescimento foi realizado conforme descrito no item 4.2.4 de Materiais e Métodos. Após o intumescimento total, ambos os HGs mostraram-se capazes de preservar sua integridade física e o formato cilíndrico original, sem apresentar fraturas ou outras evidências macroscópicas de colapso estrutural, conforme pode ser observado na Figura 13.

Com os resultados dos ensaios de intumescimento, realizados em triplicata para cada formulação, foi possível calcular os valores médios de GI: $176,26 \pm 10,93 \text{ g g}^{-1}$ para HG0P e $141,88 \pm 10,90 \text{ g g}^{-1}$ para HG100P (Figura 15A e 15B). Ao analisar esses valores, verificou-se que a presença da carga lignocelulósica na matriz do compósito de hidrogel HG100P resultou em um valor de GI inferior ao do hidrogel HG0P, ou seja, a presença do farelo de casca de pinhão na formulação diminuiu a capacidade de absorção de água. Uma hipótese que explica este comportamento é que a presença do farelo, durante a síntese, interfere no processo de

polimerização dos agentes espaçadores, resultando em cadeias mais curtas do que as que se formariam na matriz polimérica do hidrogel sem farelo. Outra hipótese que se soma é a de que a presença do farelo interfere na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas crescentes dos agentes espaçadores e do agente reticulante, o que provavelmente aumenta o grau de reticulação do HG e torna a matriz polimérica mais rígida (Han et al., 2023).

Figura 15 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis em água destilada em função do tempo e valor do grau de intumescimento (GI) na condição de equilíbrio, após 48 horas de experimento. GI para HG0P de $176,26 \pm 10,93 \text{ g g}^{-1}$ (A) e para HG100P de $141,88 \pm 10,90 \text{ g g}^{-1}$ (B).



Fonte: A Autora.

Além disso, com base nos valores de GI calculados para as duas formulações, podemos classificá-las como hidrogéis superabsorventes. De acordo com a literatura, hidrogéis superabsorventes são aqueles que apresentam um grau de intumescimento GI maior que 100 g g^{-1} , ou seja, para cada grama do material seco há a absorção de 100 g de água (Shah et al., 2018). Devido a esta alta capacidade de absorção, os HG superabsorventes são, geralmente, empregados na agricultura como hidrorretentores ou como dispositivos para liberação de água e fertilizantes de maneira controlada às raízes das plantas (Ibrahim; Abd-Eladl; Abou-Baker, 2015; Oladosu et al., 2022). HG superabsorventes mostram-se ainda interessantes como dispositivos aplicáveis a sistemas de tratamento de águas residuais contaminadas, já que possuem potencial de absorver grandes volumes de efluente (Pal et al., 2025; Shah et al., 2018).

Em relação aos parâmetros cinéticos, aplicando-se os valores obtidos na equação 02 (item 4.2.4.1 em materiais e métodos), pode-se observar, como mostra a Tabela 04, que o hidrogel HG0P apresentou um valor maior da constante k (0,184) em comparação ao compósito HG100P (0,138). Isto revela que HG0P apresenta maior velocidade de intumescimento, uma vez que essa constante está diretamente associada à taxa de absorção de água pelo hidrogel. O

parâmetro d , por sua vez, apresentou valores de 1,292 para HG0P e de 0,936 para HG100P, sugerindo diferenças no mecanismo de transporte de água entre as formulações. Esses resultados indicam que a incorporação do farelo da casca de pinhão não apenas reduziu a capacidade de absorção de água, mas também alterou a cinética de intumescimento dos hidrogéis (Lopes et al., 2025a).

Tabela 04 - Grau de intumescimento (GI) e parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para as formulações HG0P e HG100P.

		HG0P	HG100P
GI (g g ⁻¹)		176,26 ± 10,93 ^a	141,88 ± 10,90 ^b
Tempo de Equilíbrio (h)		12	45
Weibull	k	0,1840	0,1380
	d	1,2920	0,9360
	R ²	0,9984	0,9966

Fonte: A Autora.

5.2.1.1 Mecanismo de Intumescimento

Uma vez calculados os valores de GI, procedeu-se ao estudo do mecanismo de intumescimento. O mecanismo de intumescimento foi avaliado com base na Lei da Potência, e sua interpretação está relacionada à geometria do hidrogel, que, neste trabalho, é cilíndrica. O valor do expoente difusional, n , calculado pela Equação 03, permite classificar o mecanismo predominante de transporte de água no material, conforme apresentado na Tabela 03 da seção 4.2.4.2 de materiais e métodos.

Desta forma, o hidrogel HG0P apresentou transporte super Caso II como mecanismo de intumescimento, uma vez que o valor de n encontrado foi de 0,984. Nesse regime, a cinética de intumescimento apresenta uma contribuição expressiva dos processos de relaxação macromolecular da rede polimérica. A relaxação macromolecular pode ser compreendida como a reorganização dos segmentos das cadeias poliméricas em resposta à entrada do solvente na matriz. À medida que as moléculas de água penetram no hidrogel e interagem com seus grupos hidrofílicos, ocorre a hidratação da matriz, o que favorece o aumento da mobilidade, o rearranjo e o afastamento dos segmentos das cadeias poliméricas. Esse processo permite a expansão da rede tridimensional e, conseqüentemente, a incorporação de maiores quantidades de água (Lima-Tenório et al., 2015).

Já o compósito HG100P apresentou valor de n igual a 0,850, o que caracteriza seu mecanismo como de transporte anômalo. Nesse regime, a cinética de absorção de água resulta da contribuição simultânea da difusão Fickiana das moléculas de água através da matriz e da relaxação macromolecular, de modo que a entrada do solvente ocorre concomitantemente à reorganização das cadeias poliméricas (Lima-Tenório et al., 2015).

A diminuição do valor do expoente difusional após a incorporação do farelo da casca do pinhão na formulação do hidrogel sugere que essa carga modifica a dinâmica do transporte de água e a reorganização da rede polimérica. A presença dos componentes lignocelulósicos do farelo pode estabelecer interações intermoleculares com os grupos funcionais da matriz, especialmente por meio de ligações de hidrogênio, restringindo parcialmente a mobilidade dos segmentos poliméricos e, conseqüentemente, sua capacidade de reorganização durante o processo de hidratação. Além disso, a presença da carga durante a síntese pode promover alterações no grau e/ou no padrão de reticulação da matriz. Esses efeitos são consistentes com o menor grau de intumescimento observado no HG100P, indicando que a incorporação do farelo torna a matriz menos suscetível à expansão e modifica o mecanismo de transporte de água.

Embora os materiais tenham apresentado mecanismos de intumescimento distintos, os processos de difusão da água e de relaxação macromolecular contribuem, em diferentes proporções, para a cinética de intumescimento. A diferença entre HG0P e HG100P está, portanto, relacionada à importância relativa desses fenômenos durante a absorção de água pela matriz. Nesse contexto, a contribuição de cada processo pode ser avaliada por meio das constantes de difusão (k_d) e de relaxação (k_r), determinadas pela aplicação da equação 04. Assim, os valores encontrados são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05 - Parâmetros dos modelos da Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P e HG100P.

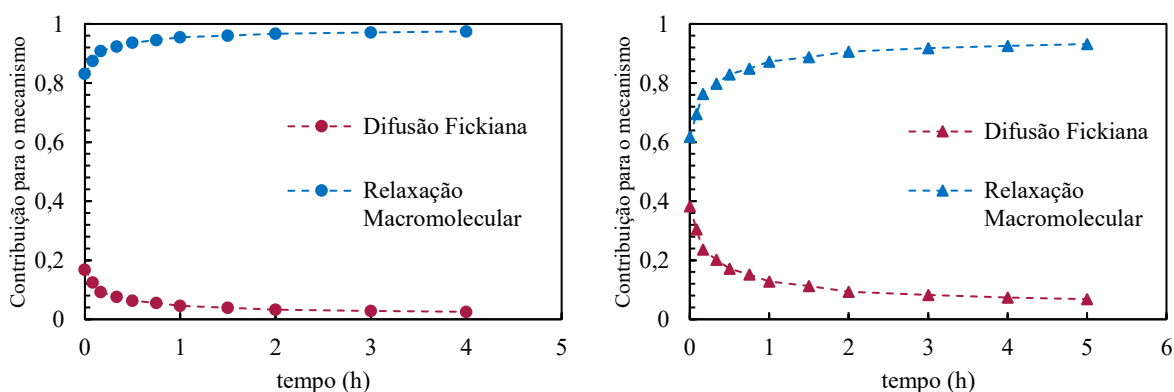
		HG0P	HG100P
Lei da Potência	n	0,984	0,850
	k	-1,796	-2,107
	R^2	0,9991	0,9962
Equação de Peppas-Sahlin	$k_d (h^{-1})$	0,0091	0,0148
	$k_r (h^{-1})$	0,1556	0,0828
	k_r/k_d	17,10	5,59

Fonte: A Autora.

Em ambas as formulações, o parâmetro associado à relaxação macromolecular (k_r) foi superior ao parâmetro associado à difusão Fickiana (k_d), indicando uma maior contribuição dos processos de relaxação e de reorganização das cadeias poliméricas para o intumescimento dos materiais. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de grupos ionizáveis na matriz polimérica. O NaAc utilizado na síntese dos HGs, juntamente com os resíduos de ácido glucurônico naturalmente presentes na composição monossacarídica da goma arábica, confere à matriz grupos aniônicos em meio aquoso. A repulsão eletrostática entre esses grupos favorece o afastamento e a reorganização dos segmentos das cadeias poliméricas, promovendo a expansão da rede e facilitando a incorporação de água pela matriz (Paulino et al., 2006; Reis et al., 2022).

Embora ambas as formulações apresentem maior contribuição da relaxação macromolecular para o processo de intumescimento, a incorporação do farelo da casca do pinhão promoveu alterações significativas nos parâmetros cinéticos. O valor de k_d aumentou de $0,0091 \text{ h}^{-1}$ no HG0P para $0,0148 \text{ h}^{-1}$ no HG100P, enquanto k_r diminuiu de $0,1556 \text{ h}^{-1}$ para $0,0828 \text{ h}^{-1}$. Consequentemente, a razão k_r/k_d diminuiu de aproximadamente 17,1 no HG0P para 5,6 no HG100P, o que indica uma redução expressiva da predominância relativa da relaxação macromolecular em relação à difusão após a incorporação da carga lignocelulósica. Esse resultado é consistente com a alteração do mecanismo, passando de transporte super Caso II no HG0P para transporte anômalo no HG100P. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 16A e 16B, que apresentam as contribuições relativas da difusão Fickiana e da relaxação macromolecular dos HGs ao longo do tempo, após a aplicação da equação 05.

Figura 16 - Contribuição relativa da difusão fickiana e da relaxação macromolecular, ao longo do tempo, para o hidrogel HG0P (●) e para o compósito de hidrogel HG100P (▲).



Fonte: A Autora.

Em conjunto, os resultados obtidos pelos modelos de Weibull, Lei da Potência e Peppas-Sahlin indicam que a presença do farelo aumentou a importância relativa da difusão do

solvente e reduziu a contribuição da reorganização das cadeias poliméricas durante o intumescimento. Esse comportamento pode estar relacionado às interações entre os componentes lignocelulósicos do farelo e a matriz polimérica, que podem restringir parcialmente a mobilidade dos segmentos das cadeias e modificar os caminhos disponíveis para a difusão da água.

5.2.2 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas dos materiais também foram investigadas visando verificar se a presença desta carga lignocelulósica poderia reforçar a estrutura da matriz polimérica em resposta à aplicação de força de cisalhamento ou de compressão. Entender este comportamento é fundamental para o desenvolvimento de biomateriais mais resistentes, viabilizando suas futuras aplicações biotecnológicas e ambientais, além de promover a sustentabilidade por meio da reutilização de subprodutos da *Araucaria angustifolia*.

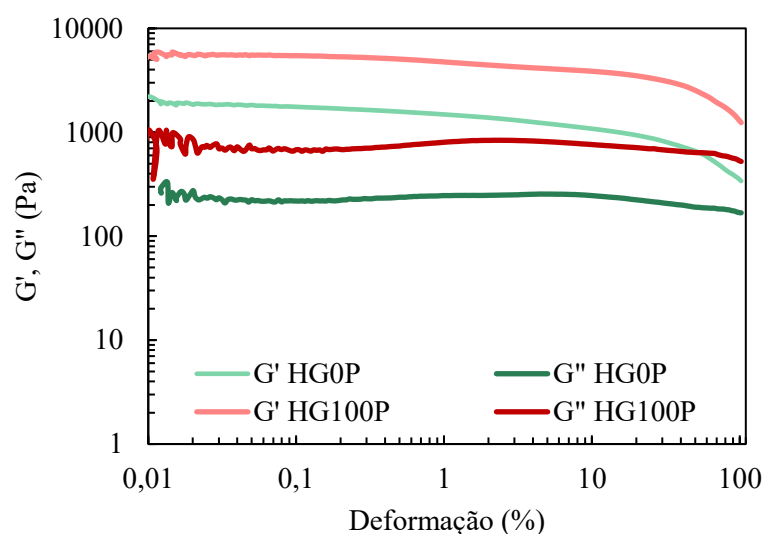
5.2.2.1 Ensaios reológicos

Inicialmente, por meio de análises reológicas, buscou-se investigar se a adição de farelo à matriz polimérica afetaria o comportamento viscoelástico dos hidrogéis produzidos. A metodologia seguida neste estudo é descrita no item 4.2.6.1, em Materiais e Métodos. Esses ensaios permitiram determinar a região viscoelástica linear (RVL), na qual a estrutura do hidrogel permanece preservada mesmo sob deformação mecânica, bem como a viscosidade complexa dos materiais.

Assim, nos ensaios de variação da taxa de deformação, foi possível verificar, para o hidrogel HG0P, que o módulo de armazenamento (G') apresenta valores inicialmente próximos de 1,6 MPa e sofre uma redução gradual à medida que a taxa de deformação aumenta (Figura 17). Já o módulo de perda (G'') permaneceu consideravelmente inferior, situando-se na faixa de 200 a 250 Pa. Isso caracteriza o HG0P como um material predominantemente elástico, indicando que a energia aplicada durante a deformação é majoritariamente armazenada na estrutura da rede, em vez de ser dissipada por mecanismos viscosos. Outra observação importante é que os valores de G' não apresentam uma queda abrupta nas baixas deformações, mas sim ocorrem de forma relativamente gradual. Isso sugere que a rede polimérica deste material apresenta boa estabilidade estrutural frente à deformação, embora seu módulo elástico diminua progressivamente à medida que a deformação aumenta.

Já a incorporação da carga lignocelulósica no compósito de hidrogel HG100P provocou um aumento expressivo nos valores de G' , que ficaram inicialmente próximos de 5,5 MPa, ou seja, aproximadamente 3,5 vezes superiores aos determinados para HG0P. Comportamento semelhante também foi observado nos valores de G'' , que permaneceram na faixa de 600 a 850 Pa (Figura 17).

Figura 17 - Curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da taxa de deformação para os hidrogéis HG0P e HG100P.



Fonte: A Autora.

Estes resultados demonstraram que tanto HG0P quanto HG100P apresentaram comportamento predominantemente elástico, uma vez que os valores de G' permaneceram superiores aos de G'' ao longo de todo o experimento (Figura 17). Esse comportamento é característico de HGs quimicamente reticulados e indica a predominância da resposta elástica (sólida) sobre a viscosa e, em reologia de polímeros e géis, isso significa que o material se comporta primariamente como um sólido elástico onde se observa progressiva desestruturação ou rearranjo da rede viscoelástica somente sob elevadas amplitudes de deformação (Macosko, 1994; Mezger, 2020).

Além disso, como mencionado, o hidrogel compósito HG100P apresentou valores do módulo de armazenamento (G') superiores aos do HG0P (Figura 17). Esse aumento significativo observado na formulação com carga lignocelulósica, em relação à formulação sem carga, sugere que a incorporação do farelo promoveu o reforço estrutural da matriz polimérica. Alguns processos podem explicar este efeito de reforço estrutural, como a interação interfacial

entre as partículas do farelo e a matriz polimérica. Também se pode considerar que a carga dispersa na matriz contribui para distribuir a tensão de cisalhamento de maneira mais uniforme pelo material e, ainda, ao reduzir a capacidade de intumescimento do hidrogel compósito, como já descrito, a presença do farelo aumenta a estabilidade dimensional do material sob a força aplicada.

A partir dos valores do módulo de armazenamento (G') encontrados dentro da RVL, obtidos nos ensaios de variação da taxa de deformação (Figura 17), foi possível calcular a densidade de reticulação de HG0P e HG100P, utilizando-se a Equação 13, na qual o valor de G' apresenta uma relação linear com a densidade de reticulação (v_e) (Yu et al., 2025):

$$v_e = \frac{G'}{RT} \quad (13)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura.

A densidade de reticulação representa a quantidade efetiva de cadeias presentes na matriz polimérica e está diretamente relacionada à rigidez mecânica, estabilidade estrutural e comportamento de intumescimento dos hidrogéis (Yu et al., 2025). Os resultados demonstraram um aumento expressivo na densidade de reticulação no compósito HG100P, com valores aproximadamente 3,17 vezes maiores do que os determinados para HG0P (2,092 e 0,659 mol m⁻³, respectivamente). Como a composição básica das duas formulações de hidrogéis é a mesma, acrescentando-se, contudo, a carga lignocelulósica ao hidrogel compósito, esse comportamento sugere que a incorporação da CP aumentou a densidade de reticulação efetiva da rede polimérica (reticulações químicas e interações físicas polímero/biomassa), contribuindo para o reforço da matriz e para o aumento de sua rigidez viscoelástica, produzindo, assim, um efeito mecânico semelhante ao de uma maior reticulação.

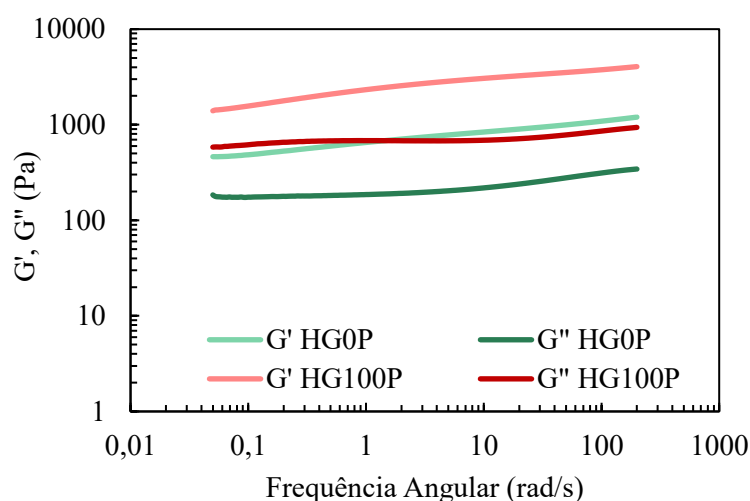
Em HGs, maiores densidades de reticulação geralmente resultam em: aumento da rigidez mecânica; maior estabilidade estrutural; menor mobilidade molecular; redução da deformação da rede; maior resistência ao escoamento. Além disso, o aumento da densidade de reticulação pode influenciar diretamente o comportamento de intumescimento dos hidrogéis, como foi observado nas formulações deste trabalho, já que redes mais densamente reticuladas tendem a apresentar menor expansão volumétrica devido à maior restrição das cadeias poliméricas (Yu et al., 2025; Zafar et al., 2026).

A elevação da densidade de reticulação efetiva observada no HG100P sugere que o farelo da casca de pinhão não apenas atuou como carga inerte, mas também provavelmente

contribuiu para a formação de interações intermoleculares adicionais na matriz polimérica. Os constituintes lignocelulósicos da biomassa, especialmente celulose, hemicelulose e compostos fenólicos, possuem grupos funcionais capazes de interagir com a matriz polimérica por meio de ligações de hidrogênio e de interações físicas secundárias, o que contribui para o fortalecimento da rede tridimensional.

Analisando também os ensaios de variação da frequência angular (Figura 18), pode-se verificar como a estrutura dos HGs responde a diferentes escalas de tempo de solicitação mecânica. Os resultados obtidos demonstram novamente que, para ambas as formulações, os valores de G' permanecem superiores aos de G'' em toda a faixa de frequência investigada. Isso confirma que os dois materiais apresentam comportamento predominantemente elástico, o que reforça a existência de uma rede tridimensional capaz de armazenar energia mecânica.

Figura 18 - Curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para os hidrogéis HG0P e HG100P.



Fonte: A Autora.

Para a formulação HG0P, o G' apresenta valores entre 400 e 500 Pa nas menores frequências, aumentando gradualmente até cerca de 1,2 MPa em 200 rad s⁻¹. Já G'' permanece em valores inferiores, entre 170 e 300 Pa (Figura 18). A elevação de G' com o aumento da frequência pode ser interpretada como resultado de que, em frequências mais elevadas, a deformação é aplicada em intervalos de tempo menores, consequentemente, as cadeias poliméricas e os elementos estruturais da rede dispõem de menos tempo para promover rearranjos, fazendo com que a estrutura responda de maneira mais rígida e elástica.

Já para o compósito HG100P, observamos valores de G' superiores aos de HG0P em toda a faixa de frequência estudada. Nas menores frequências, o G' do HG100P já está próximo de 1,5 MPa, enquanto o do HG0P está em torno de 450 Pa. A 200 rad s^{-1} , o G' do HG100P atinge aproximadamente 4,0 MPa, enquanto o do HG0P atinge 1,2 MPa (Figura 18). Ou seja, a presença da carga lignocelulósica aumenta expressivamente o módulo de armazenamento em toda a faixa de frequência avaliada, evidenciando que o farelo de casca de pinhão reforça a estrutura viscoelástica do hidrogel de goma arábica, contribuindo principalmente para uma maior capacidade de armazenamento de energia mecânica, ou seja, para o fortalecimento da componente elástica da rede.

A partir dos valores dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') obtidos nos ensaios de variação da frequência angular (Figura 18), podemos ainda determinar o fator de perda, ou tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$), que nos permite comparar quanto o material dissipa de energia em relação ao quanto ele armazena. Este cálculo pode ser feito utilizando a equação 14 aplicada a uma frequência específica, observando-se que:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (14)$$

Onde G' representa a componente elástica da resposta mecânica, associada à energia armazenada durante a deformação, enquanto G'' representa a componente viscosa, relacionada à dissipação de energia (Macosko, 1994; Mezger, 2020; Shan; Jiao, 2026). A Tabela 06 apresenta como a relação entre G' e G'' se relaciona com o comportamento viscoelástico do material.

Tabela 06 - Critérios para interpretação do comportamento viscoelástico a partir de G' , G'' e $\tan \delta$.

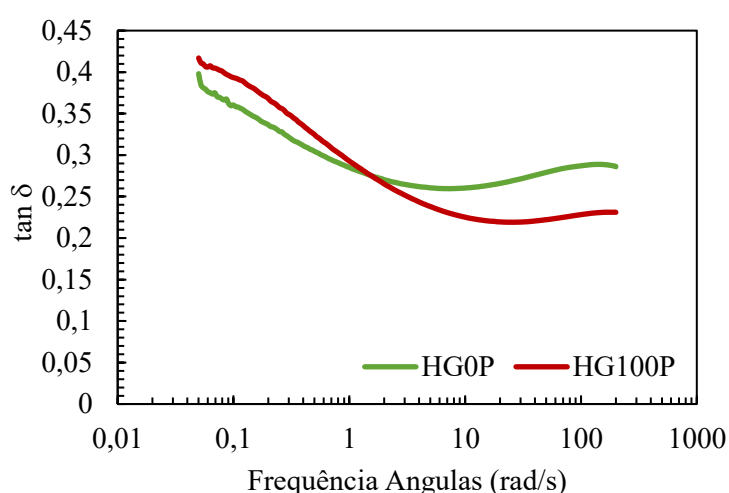
Relação	$\tan \delta$	Interpretação
$G' > G''$	< 1	Predominantemente elástico
$G' = G''$	$= 1$	contribuições elásticas e viscosas equivalentes
$G' < G''$	> 1	Predominantemente viscoso

Fonte: MEZGER, Thomas G. ... The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers. 5. ed. ed. [S.l.]: Lack in Vincentz GmbH & Co KG, 2020.

Os valores de $\tan \delta$ obtidos para HG0P e HG100P permaneceram inferiores a 1 em toda a faixa de frequência angular analisada (Figura 19), indicando comportamento predominantemente elástico para ambas as formulações. Esse resultado demonstra que o módulo de armazenamento (G') permaneceu superior ao de perda (G''), evidenciando que a

estrutura tridimensional dos hidrogéis foi capaz de armazenar mais energia durante a deformação do que dissipá-la como fluxo viscoso. Observou-se ainda uma redução de $\tan \delta$ com o aumento inicial da frequência em ambas as formulações, indicando um aumento relativo da contribuição elástica. Em frequências mais elevadas, o HG100P apresentou valores de $\tan \delta$ inferiores aos do HG0P, sugerindo maior predominância do caráter elástico após a incorporação do farelo da casca do pinhão nessa faixa de frequência.

Figura 19 - Dependência da tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência angular para os hidrogéis HG0P e HG100P.



Fonte: A Autora.

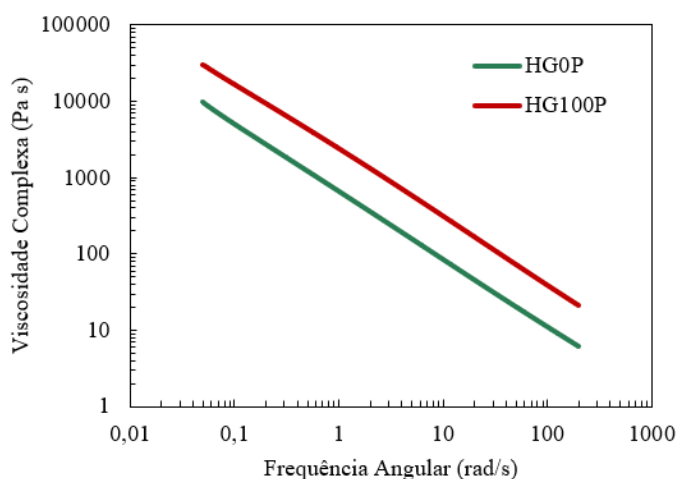
Desta forma, a partir da análise conjunta dos efeitos da taxa de deformação e da frequência angular (Figuras 17 e 18), pode-se propor que a carga lignocelulósica incorporada ao compósito HG100P atua como reforço físico da matriz polimérica. Esse efeito pode estar relacionado à presença de superfícies e grupos funcionais provenientes dos componentes lignocelulósicos, capazes de estabelecer interações intermoleculares com os constituintes da matriz, incluindo GAm, DMAAm e NaAc. Essas interações podem restringir parcialmente a mobilidade dos segmentos poliméricos e aumentar a coesão da rede, o que é consistente com os maiores valores do módulo de armazenamento (G') observados para o HG100P em comparação ao HG0P. Como consequência, o compósito apresenta maior rigidez aparente e maior predominância da resposta elástica, indicando maior capacidade da rede de armazenar energia durante a deformação oscilatória.

Diversos relatos na literatura descrevem que partículas lignocelulósicas incorporadas em matrizes poliméricas podem atuar como agentes de reforço físico, promovendo interações

intermoleculares adicionais, como ligações de hidrogênio, interações dipolo–dipolo, interações entre grupos funcionais superficiais, emaranhamento e restrição das cadeias, bem como interações físicas entre a superfície da biomassa e a matriz polimérica. Dessa forma, resulta em um aumento da rigidez da rede tridimensional e na redução da mobilidade das cadeias poliméricas (Chen; Chen, 2025; Flores; Cordeiro; Curvelo, 2023). Xia e colaboradores (2023) encontraram resultados semelhantes em HGs de celulose reforçados com biomassa vegetal de eucalipto, nos quais se observou um aumento de G' , devido ao efeito de reforço estrutural promovido pela adição de 20% (m/m) da biomassa.

Por meio dos ensaios reológicos de varredura de frequência angular também foi possível determinar a viscosidade complexa (η^*) de HG0P e HG100P, parâmetro que representa a magnitude global da resposta viscoelástica do material durante a deformação oscilatória. Conforme apresentado na Figura 20, ambas as formulações apresentaram redução progressiva da viscosidade complexa com o aumento da frequência angular, indo de aproximadamente 9.900 a valores próximos de 6 Pa.s para o HG0P e de aproximadamente 30.300 até 21 Pa.s, evidenciando uma resposta viscoelástica dependente da frequência e compatível com o comportamento observado em sistemas poliméricos com característica do tipo pseudoplástica (Ghica et al., 2016; Neves et al., 2025).

Figura 20 – Análise da viscosidade complexa (η^*) do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P em função da frequência angular.



Fonte: A Autora.

Em baixas frequências, a solicitação mecânica ocorre em escalas de tempo relativamente longas, o que permite maior participação dos processos de relaxação e de reorganização da rede polimérica durante a deformação. Como consequência, os materiais

apresentam maior resistência viscoelástica, o que se reflete em valores mais elevados de η^* . Com o aumento da frequência angular, a escala de tempo da solicitação mecânica torna-se progressivamente menor do que o tempo necessário para determinados processos de relaxação estrutural da matriz. Dessa forma, nem todos os modos de relaxação conseguem acompanhar integralmente a deformação aplicada, o que resulta em uma redução da viscosidade complexa.

Observou-se, ainda, que o HG100P apresentou valores de viscosidade complexa superiores aos do HG0P em toda a faixa de frequência angular analisada. Esse comportamento indica que a incorporação do farelo da casca do pinhão aumentou a magnitude da resposta viscoelástica do compósito, tornando sua matriz mais resistente à deformação oscilatória. Esse resultado pode estar associado às interações estabelecidas entre os componentes lignocelulósicos do farelo e os grupos funcionais da matriz polimérica, as quais podem restringir parcialmente a mobilidade dos segmentos das cadeias e aumentar a coesão da rede. A maior viscosidade complexa observada para o HG100P é, portanto, consistente com os valores mais elevados do módulo de armazenamento (G') discutidos anteriormente, reforçando a hipótese de que a incorporação da carga lignocelulósica promoveu um efeito de reforço físico na matriz do hidrogel.

5.2.2.2 Ensaios de compressão

Os hidrogéis HG0P e HG100P também foram submetidos a ensaios de compressão mecânica para avaliar o efeito da incorporação da casca de pinhão sobre a resistência mecânica da matriz de goma arábica modificada, conforme a metodologia descrita no item 4.2.6.2.

Durante o ensaio de compressão, o equipamento aplica uma força ao longo do eixo longitudinal da amostra e registra a resposta mecânica com base na geometria inicial. Nestes ensaios foram estudados os seguintes parâmetros: Módulo Elástico, Tensão Máxima e Tensão de Escoamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 07 e demonstram diferenças significativas entre os hidrogéis HG0P e HG100P, indicando que a incorporação da casca de pinhão influenciou diretamente o comportamento mecânico de compressão do material.

Tabela 07 - Parâmetros mecânicos obtidos nos ensaios de compressão dos hidrogéis HG0P e HG100P.

	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)
HG0P	0,728 ± 0,193 ^a	0,0589 ± 0,0038 ^a	0,00141 ± 0,00050 ^a
HG100P	0,313 ± 0,105 ^b	0,0104 ± 0,0021 ^b	0,00133 ± 0,00048 ^a

Fonte: A Autora.

Assim, podemos notar que HG0P apresentou módulo elástico de $0,728 \pm 0,193$ MPa, enquanto HG100P apresentou $0,313 \pm 0,105$ MPa. Isto mostra que a incorporação de biomassa reduziu o módulo elástico de compressão em aproximadamente 57%, indicando menor rigidez mecânica e menor resistência à deformação por compressão no compósito de hidrogel.

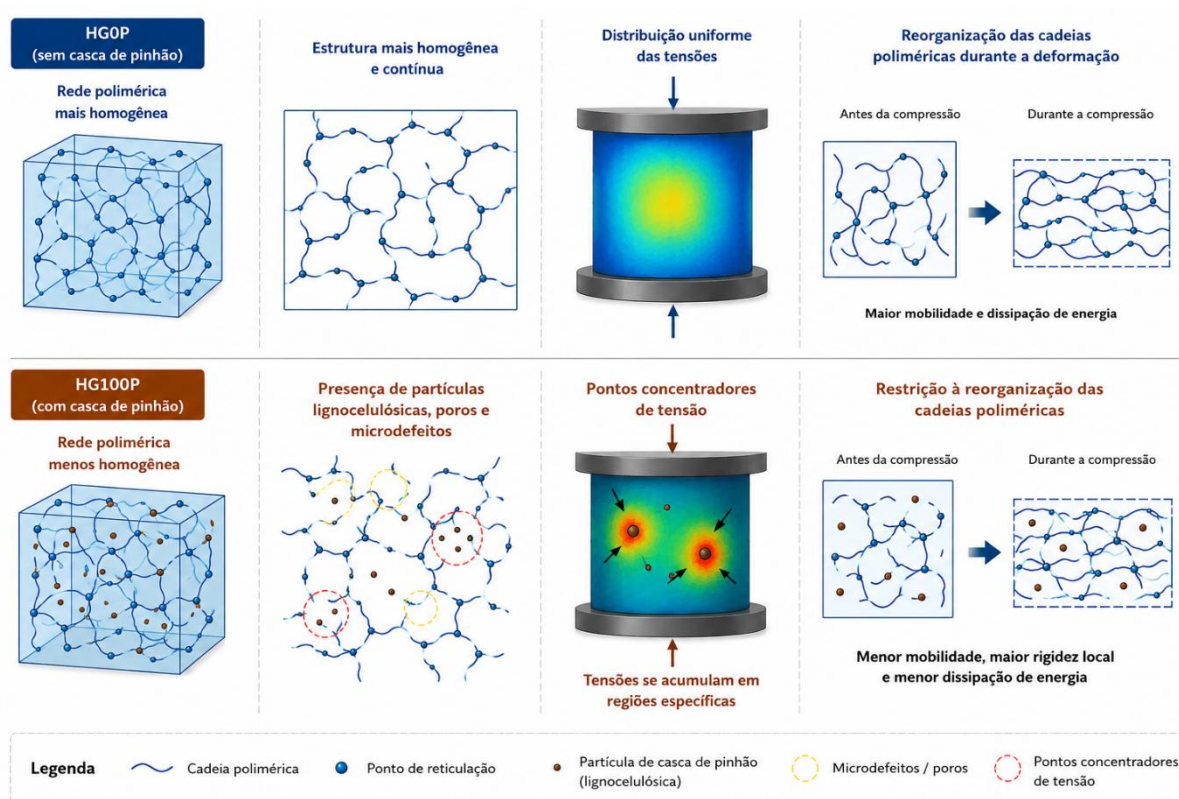
Além disso, HG0P apresentou tensão máxima significativamente superior à determinada para HG100P, o que representa uma redução de aproximadamente 82,3% ($0,0589 \pm 0,0038$ e $0,0104 \pm 0,0021$ MPa, respectivamente). Como a tensão máxima representa a maior tensão atingida durante o ensaio antes da perda da capacidade de suportar carga, os resultados obtidos evidenciam que a fração HG0P possui maior capacidade de suportar tensões compressivas antes de sofrer deformações estruturais irreversíveis.

A redução tanto do módulo elástico quanto da tensão máxima no HG100P indicou que a incorporação do farelo de casca de pinhão reduziu a resistência mecânica à compressão deste hidrogel. A redução dessas propriedades mecânicas observadas nesta fração pode estar associada à influência estrutural que esta carga lignocelulósica exerce sobre a organização da rede polimérica. Embora as partículas da biomassa possam atuar como agentes de reforço em determinadas matrizes poliméricas, a eficiência desse reforço depende fortemente de fatores como: dispersão homogênea da biomassa; compatibilidade interfacial entre matriz e carga; tamanho das partículas; adesão entre fases; distribuição dos pontos de tensão na rede (Guinati; Smith, 2025; Menezes; D’Almeida, 2025).

Desta forma, a biomassa aumentou a resistência viscoelástica local da rede polimérica, como evidenciado pelo aumento dos módulos viscoelásticos G' e G'' nos ensaios oscilatórios, mas reduziu a rigidez aparente dos corpos de prova submetidos à compressão macroscópica. A diferença entre os resultados pode estar relacionada às distintas condições de solicitação mecânica empregadas nas duas técnicas, uma vez que os módulos viscoelásticos são determinados sob pequenas deformações oscilatórias, enquanto o ensaio de compressão avalia a resposta do material submetido a uma deformação uniaxial progressiva até a falha.

Os resultados, então, sugerem que a incorporação do farelo em HG100P pode ter promovido uma redução da homogeneidade da rede polimérica, a geração de microdefeitos estruturais ou a formação de pontos concentradores de tensão. Esses fatores podem reduzir a capacidade do hidrogel de distribuir uniformemente a tensão aplicada durante a compressão, favorecendo falhas localizadas e reduzindo a resistência mecânica global do material. Além disso, a presença de partículas lignocelulósicas pode restringir parcialmente a reorganização das cadeias poliméricas durante a deformação mecânica, reduzindo a capacidade de dissipação de energia da matriz. Esses efeitos podem ser visualizados de forma esquemática na Figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática da influência da incorporação da casca de pinhão na estrutura da rede polimérica e no comportamento mecânico do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P frente aos ensaios uniaxiais de compressão.



Fonte: A Autora/Gerado por Inteligência Artificial, de acordo com prompt escrito pela autora.

Ainda, conforme se verifica na Tabela 07, a tensão de escoamento apresentou uma pequena redução de $0,00141 \pm 0,00050$ MPa em HG0P para $0,00133 \pm 0,00048$ MPa em HG100P (redução de apenas 5,7%), essa redução não foi considerada estatisticamente relevante, de modo que a adição da biomassa não interferiu nesse resultado. Tensão de escoamento é a tensão a partir da qual o material deixa de apresentar predominantemente deformação elástica e passa a sofrer deformação permanente ou irreversível, ou seja, é o limite de tensão que marca a transição de uma resposta predominantemente recuperável para outra em que a estrutura começa a sofrer alterações permanentes. Assim, pode-se entender que a incorporação da biomassa lignocelulósica não promoveu alteração significativa na tensão de escoamento do hidrogel. Em análise conjunta com a tensão máxima, verifica-se que, de forma geral, a biomassa não altera significativamente o início da deformação irreversível, mas reduz fortemente a capacidade de sustentação de carga após esse regime, sugerindo que o início do regime de deformação não linear/plástica ocorre em níveis de tensão semelhantes nas duas formulações.

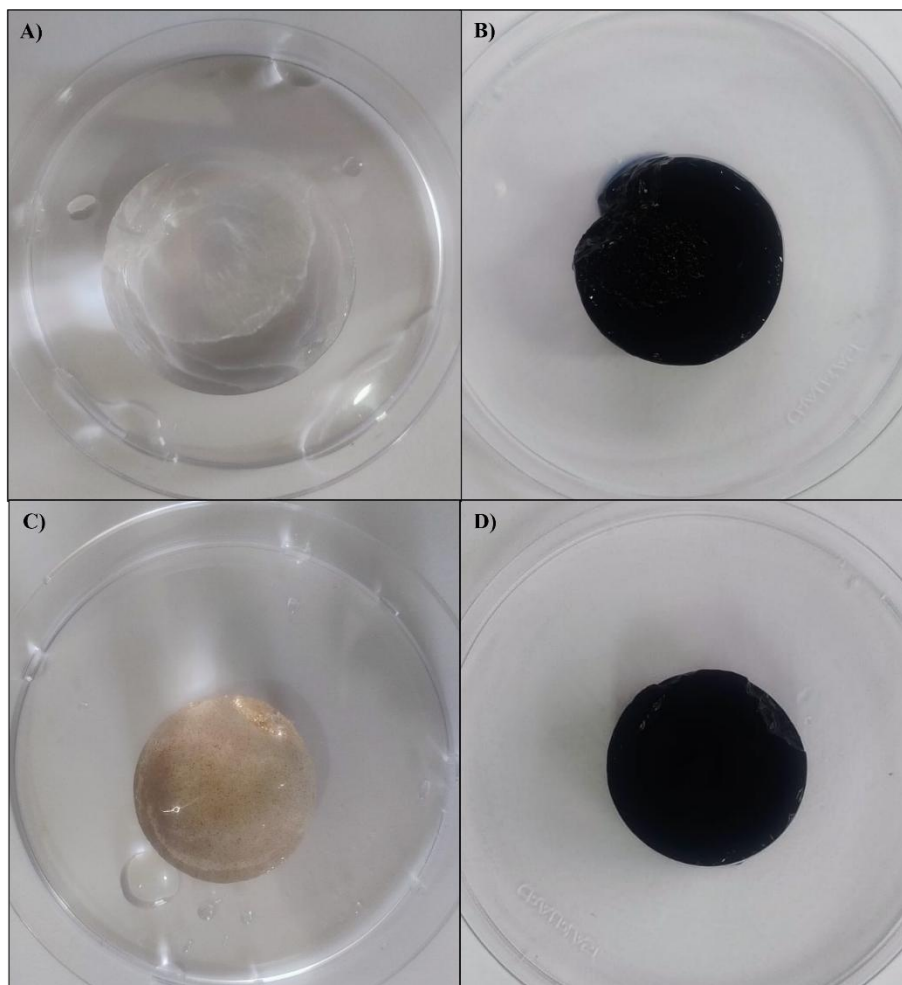
Como dito anteriormente, a casca de pinhão apresenta composição predominantemente lignocelulósica, composta por celulose, hemicelulose, lignina e compostos fenólicos. Esses componentes possuem elevada rigidez estrutural e múltiplos grupos funcionais de hidroxila, capazes de interagir com a matriz polimérica por meio de ligações de hidrogênio. Entretanto, dependendo da distribuição da biomassa na matriz, essas partículas podem atuar simultaneamente como agentes reforçantes (na análise reológica) ou como pontos de fragilidade estrutural (nos ensaios de compressão).

Dessa forma, embora a incorporação da casca de pinhão possa promover modificações estruturais importantes na matriz de goma arábica, sua presença também pode alterar as propriedades mecânicas do material, dependendo da organização estrutural do sistema compósito resultante.

5.2.3 Ensaios de Remoção do Corante Azul de Metileno

Uma vez caracterizadas as propriedades de intumescimento e mecânicas das formulações, procedeu-se à avaliação da capacidade de remoção do corante AM, conforme descrito no item 4.2.5 dos Materiais e Métodos. Antes da discussão dos resultados de remoção do corante, destaca-se a manutenção da integridade física dos HGs ao longo dos ensaios de reuso. Vale ressaltar que estes ciclos decorreram a partir da troca das soluções nas quais os HGs estavam submersos, após 48 horas. Os materiais não passaram por nenhum tratamento entre as trocas de solução. Conforme apresentado na Figura 22, ambas as formulações permaneceram estruturalmente íntegras mesmo após seis ciclos consecutivos de remoção de AM, utilizando solução com concentração inicial de 200 mg L^{-1} .

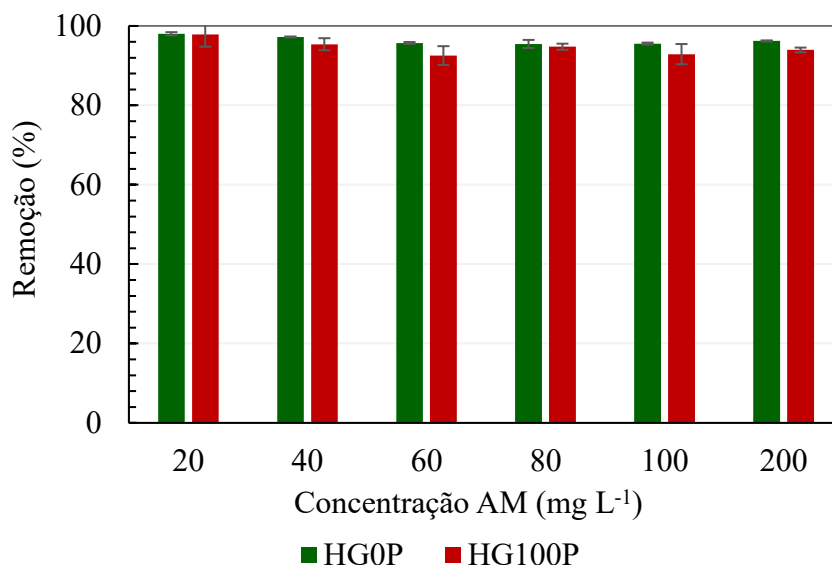
Figura 22 - Aspecto macroscópico dos hidrogéis antes e após seis ciclos consecutivos de remoção de azul de metileno em solução com concentração inicial de 200 mg L^{-1} . (A) HG0P antes; (B) HG0P após; (C) HG100P antes; (D) HG100P após.



Fonte: A Autora.

A Figura 23 apresenta os resultados da porcentagem de remoção obtida. Pela análise do gráfico pode-se verificar que ambas as formulações atingiram taxas de remoção do corante superiores a 90% em todas as concentrações testadas, o que pode ser considerado muito bom quando comparado com outros hidrogéis descritos na literatura (Mallakpour; Tabesh, 2021). O AM é um corante catiônico que pode interagir com os hidrogéis por diferentes mecanismos. No presente sistema, sua adsorção pode estar relacionada principalmente às interações eletrostáticas entre as espécies catiônicas do AM e os grupos carboxilato presentes na matriz polimérica, além de ligações de hidrogênio com grupos hidroxila e outras funções polares da GAm e do farelo da casca de pinhão. A presença da biomassa também pode contribuir para a adsorção por meio de interações adicionais com os componentes lignocelulósicos presentes em sua estrutura.

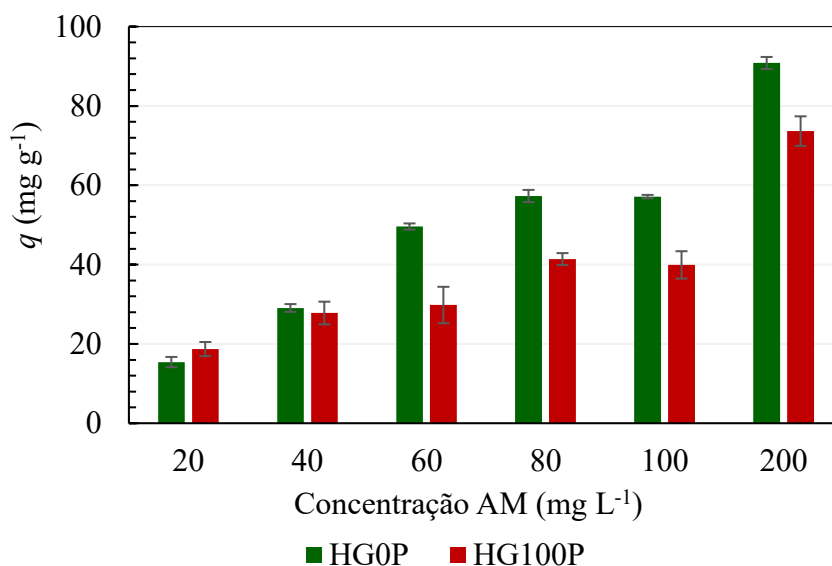
Figura 23 - Porcentagem de remoção do corante azul de metileno (AM), nas concentrações de 20-200 mg L⁻¹, após 48 horas de ensaio, para o hidrogel HG0P e o composto de hidrogel HG100P.



Fonte: A Autora.

Além da porcentagem de remoção do AM, foi calculada a capacidade de adsorção do material, denominada coeficiente q (mg g⁻¹). Para esse cálculo, consideram-se o volume da solução, a massa de HG utilizada no ensaio e a concentração inicial do corante. A Figura 24 apresenta os valores encontrados para os HGs em cada concentração estudada. Assim, foi possível notar que, apesar do composto HG100P ter apresentado porcentagens de remoção do corante AM muito próximas às do HG0P, seus valores de coeficiente q foram menores, na faixa de 18,70 a 73,66 mg g⁻¹ e de 15,43 a 90,84 mg g⁻¹, respectivamente. Isso pode ser explicado pela massa inicial do material. Apesar dos HGs terem sido fracionados para padronizar ao máximo suas dimensões, os hidrogéis compostos apresentam maior massa relativa devido à presença adicional de farelo de pinhão em sua composição. Assim, em média, os hidrogéis HG0P apresentaram 65 mg, enquanto os compostos de hidrogel HG100P apresentaram 80 mg.

Figura 24 - Valores do coeficiente q determinados para o hidrogel HG0P e para o compósito de hidrogel HG100P, após ensaios de remoção do corante azul de metileno, na faixa de concentração de 20-200 mg L⁻¹.



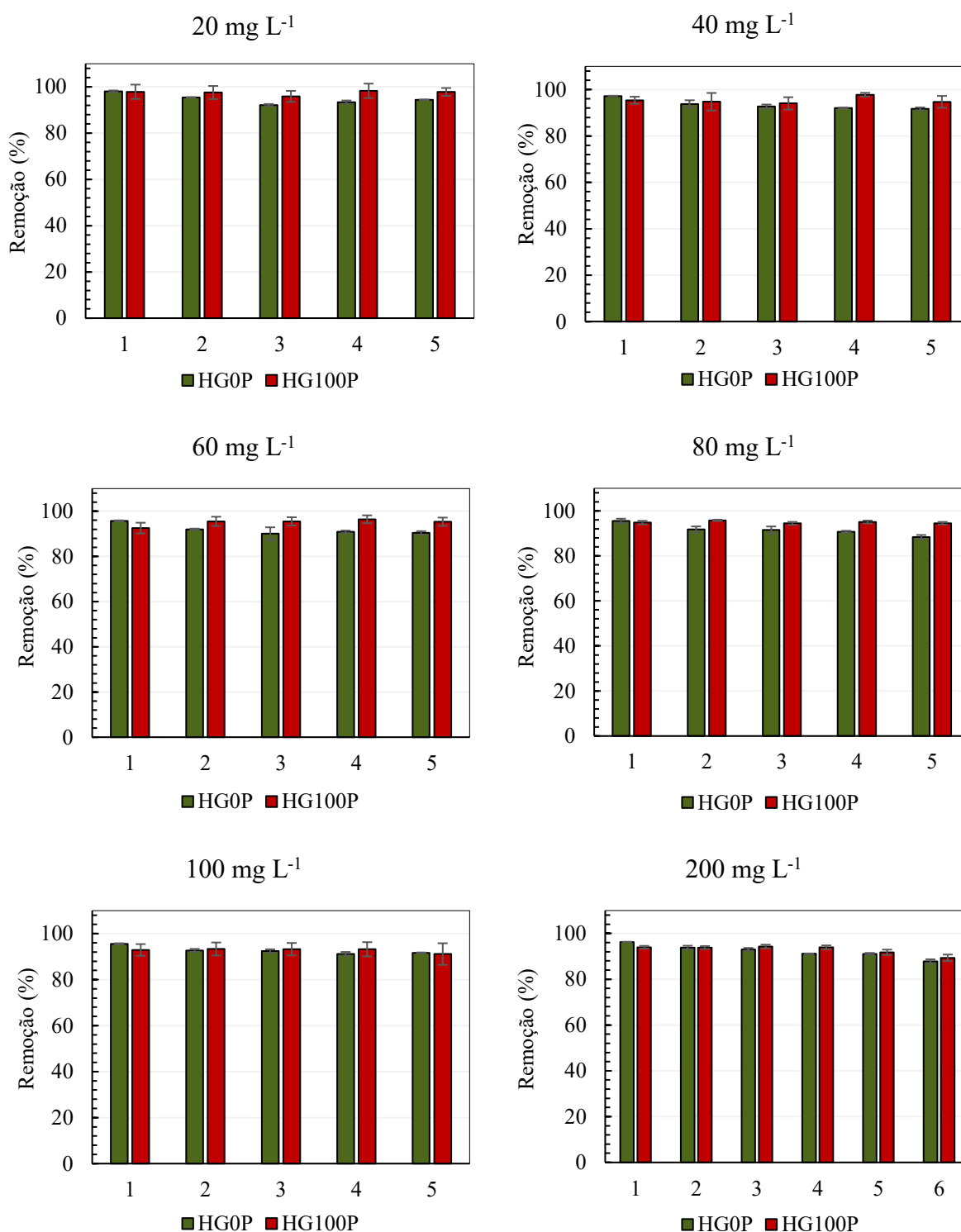
Fonte: A Autora.

Com relação aos valores encontrados, verifica-se que, para ambos os HGs, houve aumento do coeficiente q à medida que a concentração do corante aumentou. Este comportamento é esperado, uma vez que os HGs apresentaram alta eficiência de remoção em todas as concentrações testadas. Ao comparar esses valores com outros materiais descritos na literatura, percebeu-se que os valores encontrados para esses materiais são muito bons, uma vez que Majamo, Amibo e Mekonnen (2024) reportaram valores de 55,31 mg g⁻¹ para a remoção de AM com HGs à base de celulose extraída da espiga de milho. Já Yang e colaboradores (2023) reportaram valores de capacidade de remoção de 598,28 mg g⁻¹ para seu HG compósito de celulose, goma guar e carvão ativado proveniente de *Typha angustifolia*. Esse valor elevado, em relação a esse trabalho, é esperado, uma vez que os carvões ativados são conhecidos por sua alta capacidade de absorção.

Considerando a elevada capacidade de remoção do azul de metileno demonstrada pelos HGs nas concentrações estudadas, realizou-se um estudo de reutilização para avaliar a manutenção da capacidade adsorptiva dos materiais ao longo de 5 ciclos consecutivos nas concentrações de 20 a 100 mg L⁻¹ e de um ciclo adicional na concentração de 200 mg L⁻¹. A Figura 25 demonstra que os hidrogéis mantiveram uma elevada capacidade de remoção do azul de metileno em todas as concentrações avaliadas, mesmo após o último ciclo de reutilização. Esses resultados evidenciam a estabilidade da capacidade de adsorção dos materiais sintetizados, indicando que não houve perda significativa de desempenho ao longo dos ciclos

experimentais. Além disso, nas condições avaliadas, a incorporação da casca de pinhão não resultou em diferenças significativas na eficiência de remoção do corante, sugerindo que ambos os hidrogéis apresentaram desempenho semelhante quanto à reutilização.

Figura 25 - Capacidade de remoção do corante azul de metileno (20-200 mg L⁻¹) pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, ao longo de cinco ciclos consecutivos de remoção. Para a concentração de 200 mg L⁻¹, realizou-se um ciclo adicional.



Embora os ensaios de reutilização tenham demonstrado a manutenção da capacidade de remoção dos hidrogéis ao longo dos ciclos de adsorção, é necessário compreender como ocorre a interação entre o adsorvente e o adsorbato em condições de equilíbrio. Para isso, foram determinados os parâmetros das isotermas de adsorção, o que permitiu identificar o modelo que melhor descreve o processo e estimar a capacidade máxima de adsorção dos hidrogéis.

5.2.3.1 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção do azul de metileno para o hidrogel HG0P e para o compósito de hidrogel HG100P foram ajustados aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin, permitindo assim avaliar o mecanismo de adsorção, a heterogeneidade superficial e as possíveis interações entre adsorbato e adsorvente (Mozaffari Majd et al., 2022). Os valores encontrados após a aplicação das fórmulas, conforme descritas no item 4.2.5.1 em Materiais e Métodos, estão sumarizados na Tabela 08.

Tabela 08 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin.

		HG0P	HG100P
Langmuir	$q_{m,L}$ (mg g ⁻¹)	1269	3694
	k_L (L mg ⁻¹)	0,0008	0,0003
	R^2	0,9999	0,9999
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹)	28,945	20,654
	n_F	0,611	0,499
	R^2	0,9449	0,8985
Sips	$q_{m,SP}$ (mg g ⁻¹)	21095	31966
	K_{SP} (L mg ⁻¹)	0,0016	0,0006
	n_{SP}	0,524	0,500
	R^2	0,9291	0,8984
Temkin	K_{TM} (L mg ⁻¹)	14,181	5,469
	b_{TM} (J mol ⁻¹)	151,935	171,910
	R^2	0,7825	0,7556

Fonte: A Autora.

Para ambas as formulações, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio entre os modelos avaliados. Esse comportamento é consistente com uma adsorção que pode ser descrita pelas premissas do modelo de Langmuir, segundo as quais os sítios de adsorção são considerados energeticamente equivalentes e a

ocupação ocorre preferencialmente até a formação de uma monocamada, com contribuição desprezível das interações laterais entre as espécies adsorvidas.

No caso de HG0P, a capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir ($q_{m,L}$) foi de aproximadamente 1269 mg g⁻¹, enquanto, para HG100P, foi observada uma capacidade máxima significativamente superior, de aproximadamente 3694 mg g⁻¹, o que corresponde a um aumento de 191% ou a aproximadamente 2,91 vezes. Esse comportamento pode estar associado à introdução de grupos funcionais provenientes da biomassa lignocelulósica, bem como a alterações na morfologia e na superfície da matriz polimérica dos hidrogéis, o que pode aumentar a disponibilidade e a acessibilidade dos sítios ativos para a interação com as moléculas de azul de metileno. Adicionalmente, a presença da biomassa pode promover interações sinérgicas com a goma arábica, contribuindo para a formação de microambientes que favorecem a retenção do corante na estrutura tridimensional do hidrogel.

Os valores da constante de Langmuir (k_L) obtidos para os materiais foram de 0,0008 L mg⁻¹ para HG0P e de 0,0003 L mg⁻¹ para HG100P. Embora k_L esteja relacionada à afinidade aparente entre o adsorvente e o adsorbato, a comparação entre as duas formulações indica maior afinidade aparente do HG0P pelo azul de metileno, uma vez que apresentou um valor de k_L superior ao da HG100P. Por outro lado, HG100P apresentou capacidade máxima de adsorção ($q_{m,L}$) maior, indicando que a incorporação da biomassa aumentou substancialmente a quantidade de corante que pode ser retida em sua matriz. Dessa forma, os resultados sugerem que o farelo da casca de pinhão promoveu principalmente um aumento na capacidade de adsorção do hidrogel, possivelmente pela introdução de novos sítios e/ou pela maior disponibilidade e acessibilidade de regiões capazes de interagir com o azul de metileno. Esse comportamento é consistente com os ensaios de remoção, nos quais ambos os hidrogéis apresentaram elevados percentuais de remoção, inclusive na maior concentração de azul de metileno avaliada (200 mg L⁻¹).

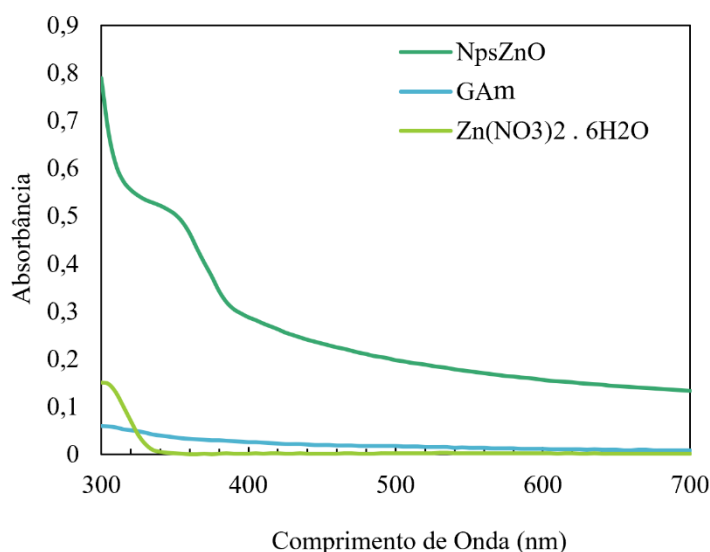
5.3 HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO CARREGADOS COM ZnO: FUTURAS APLICAÇÕES COMO SISTEMAS DE DEGRADAÇÃO FOTOCALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO

5.3.1 Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de ZnO

As nanopartículas de ZnO (NpsZnO) foram sintetizadas conforme descrito no item 4.2.7.1. em materiais e métodos, a partir da mistura das soluções de ZnNO₃.6H₂O e de GAM,

com controle de pH. Durante a síntese, notou-se uma variação na coloração do meio reacional a partir do momento em que se ajustou o pH da solução com NaOH, passando de incolor para opaca e esbranquiçada ao atingir pH 10,0, o que indica o início da formação de nanopartículas. Para confirmar a formação das NpsZnO, realizou-se a análise por espectroscopia de UV-Vis (Figura 26), onde foi possível observar a banda de absorção em 360 nm, sendo que sinais entre 300 e 400 nm são característicos para o ZnO (Kambale et al., 2023; Mirza et al., 2023).

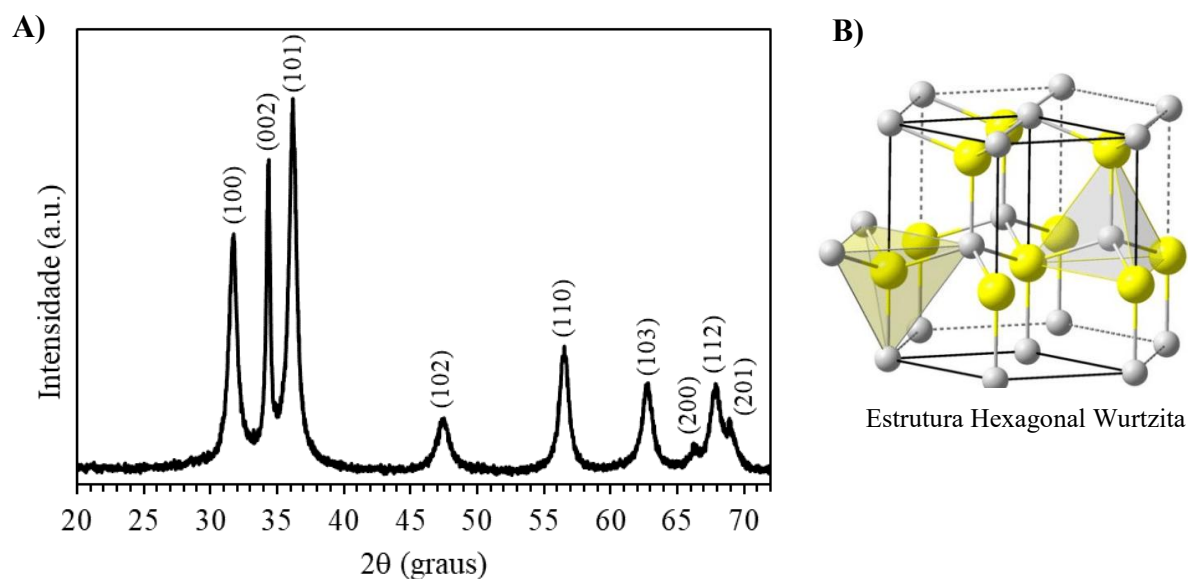
Figura 26 – Espectro obtido na região do UV-Visível para as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) com a goma arábica modificada (GAm), indicando o sinal em 360 nm, ausente nas frações de goma arábica e do sal $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: A Autora.

Para verificar a cristalinidade e a estrutura da NpsZnO, foi realizada uma análise de DRX da amostra. O espectro obtido, apresentado na Figura 27A, permite identificar os seguintes planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) nos respectivos ângulos de 31,7, 34,4, 36,2, 47,54, 56,64, 62,84, 66,26, 68,04 e 68,94 graus, o que está de acordo com a literatura (Mirza et al., 2023). Segundo Sedefoglu (2023), este conjunto de dados do espectro de DRX nos permite afirmar que o ZnO apresenta, em condições normais de temperatura e pressão, a estrutura cristalina de mais fácil cristalização e de maior estabilidade termodinâmica, ou seja, do tipo hexagonal compacto denominado Wurtzita (Figura 27B; Boukhachem et al., 2012).

Figura 27 - Espectro de difração de raios X obtido para as nanopartículas de ZnO (A), com os planos e ângulos característicos da estrutura hexagonal de Wurtzita (B).



Fonte: A) A Autora.

B) BOUKHACHEM, A. et al. Quantum Effects of Indium/Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-DiDomenico Single-Oscillator Models Parameters. ISRN Condensed Matter Physics, v. 2012, p. 1–10, 5 mar. 2012.

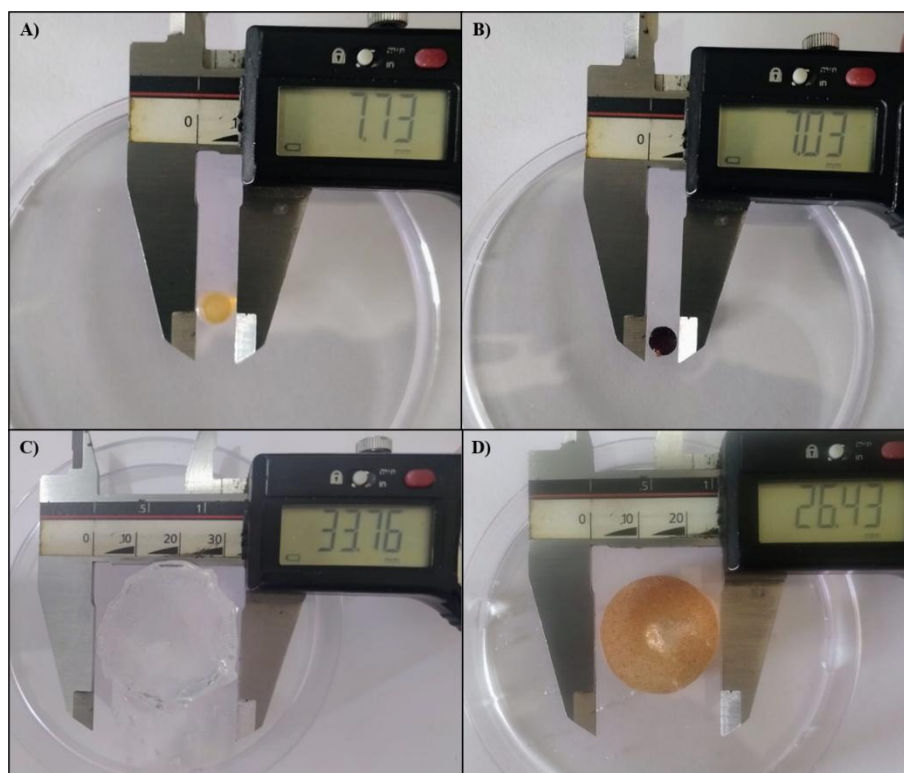
Por fim, o diâmetro hidrodinâmico da nanopartícula foi determinado por meio de análises de DLS, resultando em 291,7 nm. Esse valor pode ser considerado alto quando comparado com a literatura, contudo vale ressaltar que se trata do diâmetro obtido para o nanocompósito e não apenas para a nanopartícula de ZnO, de tal maneira que podemos considerá-lo adequado, tendo em vista que autores como, Kambale e colaboradores (2023) encontraram um diâmetro de aproximadamente 201 nm ao sintetizar as nanopartículas com GA e Tween 80.

5.3.2 Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos de Hidrogéis

Os nanocompósitos de hidrogéis contendo NpsZnO foram obtidos por meio de sua incorporação às formulações, conforme descrito no item 4.2.7.2. Os nanocompósitos foram sintetizados utilizando uma proporção de 5% (v/v) da suspensão contendo NpsZnO, considerando o volume final descrito na metodologia de síntese do hidrogel base. Essa concentração foi definida após testes preliminares, nos quais formulações contendo maiores proporções de Nps apresentaram comprometimento do processo de polimerização, resultando em materiais com baixa integridade estrutural ou sem firmeza suficiente para a manutenção da estrutura dos HGs.

Durante a síntese, observou-se que a incorporação das Nps na concentração de 5% não comprometeu visualmente a formação da rede polimérica, o que indica compatibilidade entre os constituintes do sistema. Esse comportamento sugere que, nessa concentração, as nanopartículas de ZnO atuaram de forma integrada à matriz polimérica, sem impedir o processo de reticulação previamente estabelecido para os hidrogéis base. Nos nanocompósitos contendo farelo de casca de pinhão (HG100P/ZnO), observou-se ainda a coexistência entre a fase lignocelulósica e as nanopartículas de ZnO na estrutura do hidrogel, uma vez que a síntese do material com ambas as cargas foi bem-sucedida. A combinação desses componentes pode favorecer o aumento da heterogeneidade estrutural do material, o que pode modificar sua estabilidade e sua interação com moléculas de interesse. Na Figura 28, é possível observar o aspecto físico e macroscópico dos hidrogéis HG0P/ZnO e HG100P/ZnO, tanto no estado seco quanto após o intumescimento até o equilíbrio em água destilada.

Figura 28 - Hidrogéis secos e após intumescimento em água: (A) HG0P/ZnO seco; (B) HG100P/ZnO seco; (C) HG0P/ZnO intumescido; (D) HG100P/ZnO intumescido.



Fonte: A Autora.

De modo geral, foi possível obter formulações de hidrogel contendo nanopartículas de ZnO, evidenciando a viabilidade de sua incorporação em matrizes à base de GAm, tanto na ausência quanto na presença do farelo da casca do pinhão. Ressalta-se, contudo, que uma

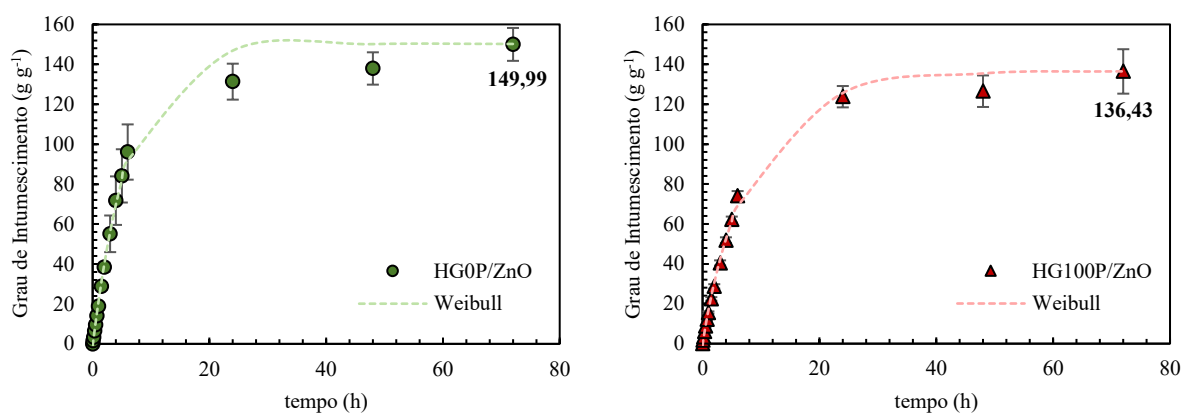
caracterização mais abrangente desses materiais requer análises complementares não contempladas neste trabalho. Nesse contexto, análises de MEV, associadas à determinação da composição elementar, poderão fornecer informações sobre a morfologia dos materiais, a distribuição das nanopartículas e a presença de Zn na matriz, enquanto análises de DRX poderão contribuir para a identificação das fases cristalinas associadas ao NpsZnO. Adicionalmente, ensaios mecânicos específicos das formulações contendo NpsZnO serão importantes para avaliar o efeito da incorporação de nanopartículas sobre as propriedades mecânicas da matriz. Essas análises constituem, portanto, perspectivas importantes para a caracterização mais completa dos materiais obtidos e para o estabelecimento de relações entre sua estrutura, composição e propriedades funcionais.

5.3.2.1 Grau de intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram realizados, conforme descrito no item 4.2.4. em materiais e métodos, para os nanocompósitos de hidrogéis HG0P/ZnO e HG100P/ZnO, com o objetivo de comparar seu comportamento em relação aos hidrogéis sem o óxido metálico (HG0P e HG100P), e avaliar a influência da incorporação desta carga nanoparticulada na estrutura da rede polimérica e na capacidade de absorção de água dos materiais.

O perfil de intumescimento de cada uma das formulações é apresentado na Figura 29. Os valores de GI obtidos foram de $149,99 \pm 8,24 \text{ g g}^{-1}$ para HG0P/ZnO e de $136,43 \pm 11,14 \text{ g g}^{-1}$ para HG100P/ZnO. Considerando a variabilidade experimental observada, os valores obtidos para as duas formulações foram relativamente próximos e não apresentaram diferença significativa.

Figura 29 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis em água destilada em função do tempo e do grau de intumescimento na condição de equilíbrio, após 72 horas de experimento, para os nanocompósitos de hidrogéis HG0P/ZnO (●) e HG100P/ZnO (▲).



Fonte: A Autora.

Quando comparados aos respectivos HGs sem carga nanoparticulada, os materiais contendo NpsZnO apresentaram redução nos valores médios do GI, sendo esse efeito mais pronunciado na formulação sem CP (Tabela 09). O GI diminuiu de $176,26 \pm 10,93 \text{ g g}^{-1}$ no HG0P para $149,99 \pm 8,24 \text{ g g}^{-1}$ no HG0P/ZnO, o que corresponde a uma redução de aproximadamente 14,90%. Para as formulações contendo farelo, a variação foi menos pronunciada, passando de $141,88 \pm 10,90 \text{ g g}^{-1}$ no HG100P para $136,43 \pm 11,14 \text{ g g}^{-1}$ no HG100P/ZnO, o que equivale a uma redução de aproximadamente 3,84%. Dessa forma, apesar das variações numéricas observadas, a incorporação de NPsZnO não resultou em alterações significativas no GI dos materiais avaliados. Esse comportamento sugere que, nas condições empregadas neste estudo, a quantidade de NPsZnO incorporada pode não ter sido suficiente para provocar alterações significativas na capacidade de intumescimento dos hidrogéis.

Tabela 09 - Grau de intumescimento (GI), parâmetros cinéticos dos modelos de Weibull, de Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P, HG0P/ZnO, HG100P e HG100P/ZnO.

		HG0P	HG0P/ZnO	HG100P	HG100P/ZnO
	GI (g g⁻¹)	176,26 ± 10,93 ^a	149,99 ± 8,24 ^{ab}	141,88 ± 10,90 ^b	136,43 ± 11,14 ^b
	Tempo de Equilíbrio (h)	12	29	45	46
Weibull	<i>k</i>	0,184	0,158	0,138	0,130
	<i>d</i>	1,292	1,002	0,936	0,915
	R²	0,9984	0,9932	0,9966	0,9971
Lei da Potência	<i>n</i>	0,984	0,880	0,850	0,782
	<i>k</i>	-1,796	-1,993	-2,107	-2,0615
	R²	0,9991	0,9986	0,9962	0,9983
Equação de Peppas-Sahlin	<i>k_d</i> (h ⁻¹)	0,0091	0,0143	0,0148	0,0310
	<i>k_r</i> (h ⁻¹)	0,1556	0,1117	0,0828	0,0833

Fonte: A Autora.

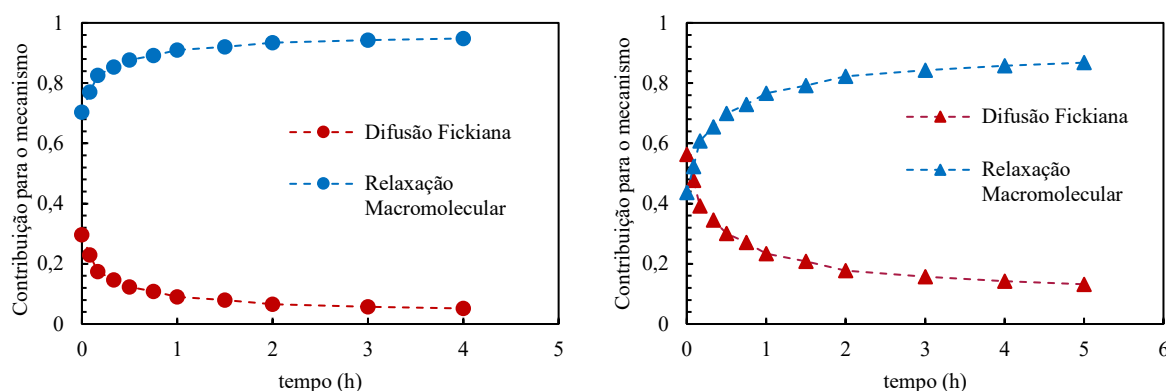
Com relação aos parâmetros obtidos pelo modelo cinético de Weibull, os valores do parâmetro cinético *k* diminuíram ligeiramente nos materiais contendo nanopartículas, sugerindo uma alteração na velocidade de absorção de água após a incorporação das NpsZnO. O que foi confirmado para o HG0P é que a formulação sem NpsZnO atingiu o equilíbrio de intumescimento em 12 h, enquanto a formulação com nanopartículas precisou de 29 h para atingi-lo.

A Tabela 09 ainda nos mostra que HG0P apresenta um valor de *n* de 0,984, o que define seu mecanismo de intumescimento como transporte do tipo super caso II (Tabela 03). Esse mecanismo caracteriza-se pela contribuição majoritária da relaxação macromolecular (afastamento das cadeias poliméricas) e por uma pequena contribuição da difusão. Já o HG100P apresentou um valor de *n* igual a 0,850, o que caracteriza seu mecanismo de transporte como anômalo. Esse mecanismo se caracteriza pela contribuição da difusão fickiana e da relaxação macromolecular para a absorção de água (Lima-Tenório et al., (2015).

Já para as frações contendo a carga nanoparticulada, observou-se uma redução dos valores de *n*, passando de 0,984 em HG0P para 0,880 em HG0P/ZnO e de 0,850 em HG100P para 0,782 em HG100P/ZnO. Assim, verificou-se que houve mudança no mecanismo de intumescimento apenas para os HGs sem a casca de pinhão, passando de transporte super caso II para transporte anômalo (Tabela 03). Esse comportamento sustenta a interpretação de que a incorporação de nanopartículas aumentou as restrições estruturais da matriz, limitando o relaxamento das cadeias poliméricas durante o processo de intumescimento.

Os parâmetros obtidos pela equação de Peppas–Sahlin reforçam essa interpretação (Tabela 09), pois observou-se um aumento do coeficiente de transporte Fickiano (k_d) entre as formulações sem e com carga nanoparticulada, o que indica uma maior contribuição do mecanismo difusional para o transporte de água. Por outro lado, os valores de k_r apresentaram redução nos sistemas contendo nanopartículas, o que sugere uma menor contribuição dos processos associados ao relaxamento da rede polimérica (Figura 30). Em conjunto com a redução observada no grau de intumescimento, esses resultados são consistentes com a hipótese de que a incorporação das NPsZnO restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e limita o relaxamento da rede durante a hidratação, favorecendo uma resposta com maior contribuição difusional.

Figura 30 - Contribuição relativa da difusão Fickiana e da relaxação macromolecular ao longo do tempo para HG0P/ZnO (●) e HG100P/ZnO (▲).



Fonte: A Autora.

De maneira geral, a incorporação de nanopartículas de ZnO promoveu alterações apenas no mecanismo de intumescimento dos HGs, sendo esse efeito dependente da composição da matriz. Os resultados obtidos demonstraram a possibilidade de preparar formulações contendo NpsZnO tanto na ausência quanto na presença do CP, mantendo-se a integridade macroscópica dos materiais. Embora as alterações observadas nas propriedades de intumescimento sugiram que a presença das nanopartículas influencia a organização e as interações na rede polimérica, a confirmação dos mecanismos envolvidos requer análises estruturais e morfológicas complementares.

A incorporação das NpsZnO foi proposta, inicialmente, com o objetivo de explorar a matriz de hidrogel como suporte para a incorporação de componentes funcionais, visando à aplicação desses materiais em processos de tratamento de contaminantes em meio aquoso. Nesse contexto, considerando as propriedades fotocatalíticas atribuídas ao ZnO, uma das

aplicações de interesse seria avaliar a capacidade dos nanocompósitos de remover e de fotodegradar o azul de metileno. Outra aplicação seria como agente antimicrobiano, uma vez que essa atividade também é bem documentada na literatura. Entretanto, nesta etapa do trabalho, priorizou-se avaliar a viabilidade de obtenção e a estabilidade das formulações contendo NpsZnO, bem como investigar o efeito de sua incorporação sobre as propriedades de intumescimento da matriz. Dessa forma, os ensaios de remoção e fotodegradação de corante e de atividade antimicrobiana não foram contemplados nesta etapa, permanecendo como perspectiva para estudos posteriores.

5.3.2.2 Lixiviação das nanopartículas

Com o objetivo de avaliar a estabilidade das nanopartículas de ZnO incorporadas à matriz polimérica dos nanocompósitos de HG, foram realizados ensaios de lixiviação por meio da determinação da concentração de Zn^{2+} na água de intumescimento, por espectrometria de absorção atômica, conforme a metodologia descrita no item 4.2.7.3.

Para o HG0P/ZnO, foram obtidas concentrações médias de $0,384 \pm 0,106 \mu\text{g L}^{-1}$ antes do intumescimento e de $0,219 \pm 0,057 \mu\text{g L}^{-1}$ após o ensaio. De forma semelhante, o HG100P/ZnO apresentou concentrações médias de $0,190 \pm 0,085$ e $0,119 \pm 0,051 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Cabe destacar que todas as concentrações determinadas foram inferiores àquela obtida para o branco analítico ($0,624 \pm 0,049 \mu\text{g L}^{-1}$), evidenciando que as pequenas variações observadas estão associadas ao limite de detecção e à variabilidade experimental da técnica analítica, e não à liberação efetiva de zinco pelos materiais.

Esses resultados não evidenciaram liberação mensurável de Zn, sugerindo que as nanopartículas permaneceram retidas na matriz polimérica após a síntese, o que indica elevada estabilidade estrutural dos nanocompósitos de HG frente à perda de massa durante o intumescimento em meio aquoso. Isto sugere que a incorporação das nanopartículas ocorreu de forma eficiente, favorecida pelas interações estabelecidas entre a superfície das nanopartículas, a goma arábica modificada e a rede tridimensional do HG.

A elevada estabilidade das nanopartículas é particularmente importante para as aplicações subsequentes, pois contribui para a manutenção das propriedades do nanocompósito durante sua utilização, reduzindo as perdas do material ativo e minimizando a liberação de zinco no meio. Esse comportamento torna os nanocompósitos mais promissores para aplicações

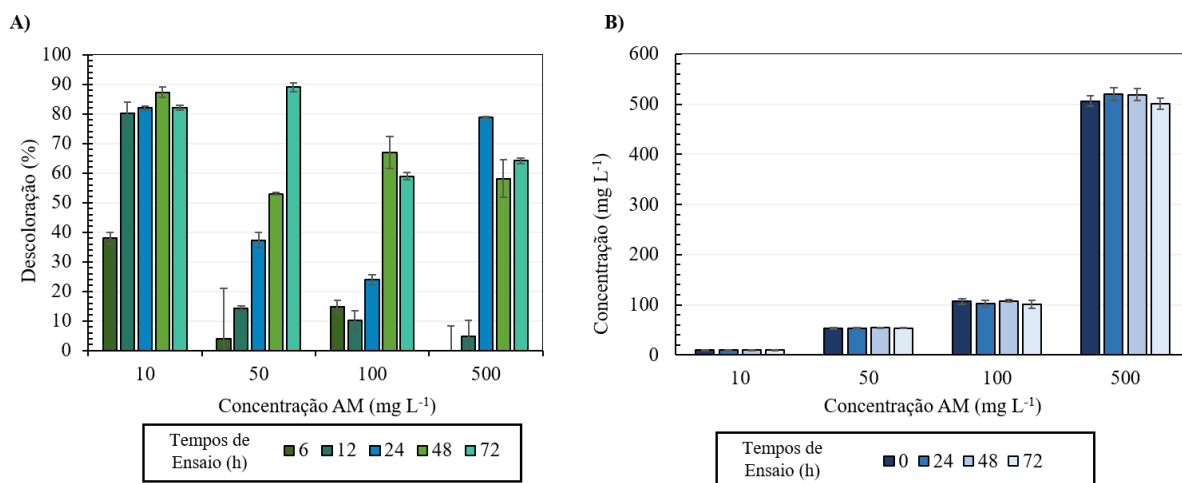
ambientais e biotecnológicas, nas quais a estabilidade estrutural e a retenção da fase inorgânica são requisitos fundamentais.

5.4 HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE GOMA ARÁBICA E FARELO DA CASCA DE PINHÃO COMO SUPORTE PARA BACTÉRIAS: SISTEMAS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES COM CORANTE AZUL DE METILENO

5.4.1 Ensaios de descoloração do corante azul de metileno pelas bactérias *Bacillus* sp. em caldo BHI.

Para demonstrar a capacidade de remoção e descoloração do corante AM pela bactéria selecionada, *Bacillus* sp., visando à sua inoculação nos hidrogéis HG0P e HG100P, foram inicialmente realizados estudos com a cepa selecionada em caldo BHI, conforme descrito no item 4.2.8.1 em materiais e métodos. Os resultados obtidos neste ensaio são apresentados na Figura 31, na qual se observa, de forma geral, que a bactéria foi capaz de reduzir a coloração do meio em taxas superiores a 60,0% após 72 horas de incubação, em todas as concentrações testadas do corante.

Figura 31 - (A) Descoloração do corante azul de metileno em meio BHI pela bactéria *Bacillus* sp., em função da concentração e do tempo de incubação. (B) Controle das concentrações testadas ao longo do tempo de ensaio.



Fonte: A Autora.

Na menor concentração de AM testada, 10 mg L⁻¹, observou-se uma redução de aproximadamente 38% após 6 h de incubação, atingindo 80,12% após 12 h e 87,30% após 48 h. Isso indica que, em baixas concentrações, as células de *Bacillus* sp. apresentam elevada capacidade inicial de descoloração. O fato de a remoção já estar elevada em 12 h sugere que,

nessa condição, a disponibilidade de sítios de interação ou a capacidade metabólica da biomassa bacteriana é suficiente para promover um rápido efeito descorante.

Na concentração de 50 mg L⁻¹, observa-se um comportamento distinto, uma vez que a remoção é baixa inicialmente (4,03% em 6 h, 14,27% em 12 h, 37,35% em 24 h e 53,00% em 48 h), mas atinge 89,09% após 72 h (Figura 31). Ou seja, o maior percentual de descoloração no experimento parece ocorrer a 50 mg L⁻¹ após 72 h, o que indica uma relação direta entre a eficiência do processo e o tempo de incubação. Uma explicação para este processo pode estar associada à necessidade de adaptação fisiológica das células ao corante.

Já em 100 mg L⁻¹, observa-se outro comportamento interessante: remoção de 14,84% em 6 h, 10,18% em 12 h, 23,87% em 24 h e 66,97% em 48 h, seguida de uma redução para 58,95% após 72 h (Figura 31). Aqui, observa-se uma queda inicial, seguida de um aumento expressivo e, posteriormente, de uma nova redução. Esse comportamento e a redução da taxa de remoção do corante no intervalo entre 48 e 72 h podem ser explicados por fatores relacionados à fisiologia das bactérias ou ao próprio corante. Em relação à bactéria, podemos considerar fenômenos como a dessorção do corante previamente associado à sua biomassa, alterações fisiológicas em resposta a variações do meio, como o pH, e até mesmo a morte celular. Já em relação ao corante, pode-se considerar o efeito de alterações químicas em sua estrutura, como a alteração do estado redox ou até mesmo a sua metabolização, que resultariam em produtos intermediários com diferentes faixas de absorbância (Figuras 01 e 08).

Em 500 mg L⁻¹, a remoção do corante no intervalo inicial de 12 h foi muito baixa, com um aumento extremamente pronunciado de 4,78% para 78,80% após 24 h, seguido de uma nova redução na remoção do corante nos intervalos subsequentes (58,11% em 48 h e 64,17% em 72 h - Figura 31). Esse comportamento sugere que a concentração elevada de AM não impediu a descoloração do meio, mas produziu uma dinâmica própria, e que o salto observado entre 12 e 24 h pode estar relacionado a uma mudança rápida na interação célula/corante ou à ativação/adaptação do sistema biológico.

De forma geral, a Figura 31 mostra que não há uma relação linear entre a concentração do corante no meio e o processo de descoloração por ação microbiana, de modo que a resposta bacteriana parece depender de uma combinação de concentração e tempo de incubação. Isto nos sugere que, a depender da concentração de AM, as bactérias necessitam de maior disponibilidade celular e de adaptações fisiológicas para remover o corante.

Neste ponto do trabalho, vale ressaltar que os termos “remoção” e “descoloração” utilizados aqui não são necessariamente sinônimos de biodegradação, uma vez que tais parâmetros são avaliados apenas pela redução da absorbância do azul de metileno em solução,

por meio de espectroscopia UV-Vis. Esta redução da absorbância pode resultar de diferentes processos que não envolvam biodegradação pela biomassa bacteriana, tais como a biossorção do corante pelas células ou, como já mencionado, a redução do estado de oxidação do AM ao azul de leucometileno, incolor. Para se afirmar, então, que houve biodegradação, seriam necessárias evidências adicionais, como análises de metabólitos no meio, por meio de técnicas capazes de demonstrar a degradação do corante, as quais não foram realizadas aqui.

A eficiência de remoção de AM obtida neste trabalho mostra-se promissora quando comparada aos resultados descritos na literatura (Tabela 01), embora as diferenças nas condições experimentais devam ser consideradas. Nabilah et al. (2022), utilizando AM a 100 mg L⁻¹, observaram 80,59% de descoloração por *Ralstonia pickettii* após sete dias de incubação. Da mesma forma, Purnomo et al. (2024), empregando AM a 95,24 mg L⁻¹, obtiveram 5,94% e 36,82% de descoloração com *Daedalea dickinsii* e *Aspergillus oryzae*, respectivamente, após sete dias.

Além disso, uma característica diferenciada deste trabalho é a origem das bactérias *Bacillus* sp. empregadas nos ensaios de remoção do corante, as quais foram isoladas do mel e da própolis de abelhas jataí (*Tetragonisca angustula*). Esse aspecto diferencia o presente estudo de outras abordagens descritas na literatura, nas quais os microrganismos são previamente obtidos de ambientes já contaminados por corantes, em que a exposição prolongada a esses compostos pode favorecer a seleção de populações microbianas tolerantes e potencialmente capazes de promover sua remoção ou degradação.

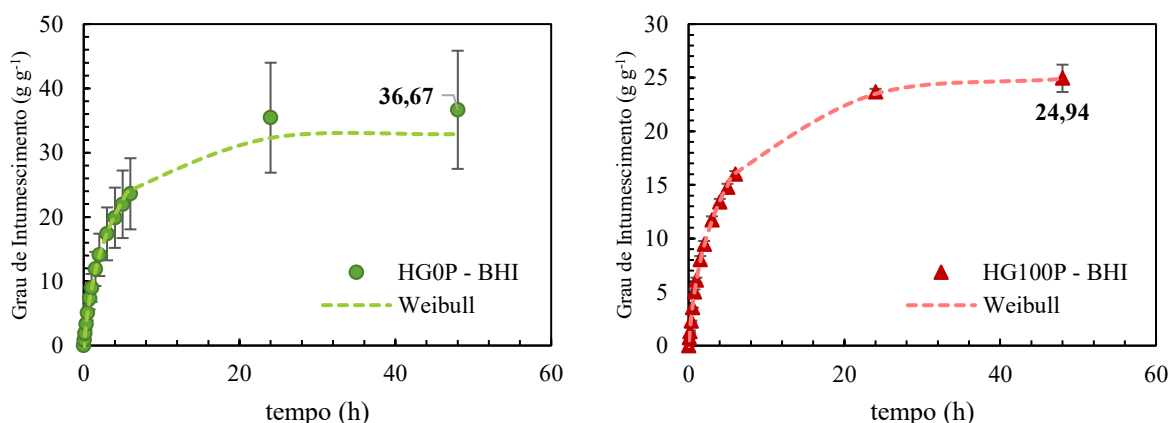
Nesse contexto, a capacidade de descoloração do azul de metileno observada nas bactérias isoladas e utilizadas neste trabalho é particularmente relevante, pois indica que a interação com o corante não depende necessariamente de exposição prévia a esse possível contaminante ambiental. Tal capacidade pode estar relacionada à presença de mecanismos metabólicos constitutivos e à plasticidade fisiológica das bactérias *Bacillus* sp., permitindo a interação, a biossorção e/ou a modificação química do composto que não fazia parte de seu ambiente de origem. Dessa forma, os resultados evidenciam o potencial de bactérias provenientes de ambientes não contaminados como fontes alternativas para a prospecção de agentes biológicos aplicáveis à remoção de corantes ambientais, ampliando as possibilidades de exploração de nichos microbianos ainda pouco investigados para processos de biorremediação.

5.4.2 Estudos de Inoculação e Crescimento Bacteriano Utilizando os Hidrogéis HG0P e HG100P como suporte

5.4.2.1 Intumescimento dos hidrogéis em caldo BHI

Visando utilizar o hidrogel HG0P e o hidrogel compósito HG100P como suporte para o crescimento das bactérias *Bacillus* sp., realizaram-se previamente ensaios de intumescimento em caldo BHI a fim de entender a influência do meio no processo e no mecanismo. A metodologia utilizada é descrita no item 4.2.8.2, em materiais e métodos, e os resultados obtidos permitiram verificar o mesmo padrão de comportamento descrito anteriormente para o processo de intumescimento realizado em água destilada, ou seja, o HG0P apresentou um GI maior no equilíbrio do que o HG100P (Figura 15 para o processo de intumescimento em água destilada e Figura 32 para o processo de intumescimento em meio BHI).

Figura 32 - Perfil de intumescimento dos hidrogéis no caldo BHI em função do tempo e do grau de intumescimento na condição de equilíbrio, após 48 horas de experimento, para HG0P (●) e HG100P (▲).



Fonte: A Autora.

Além disso, em ambos os casos, observou-se uma redução significativa da capacidade de absorção quando os materiais foram expostos ao meio de cultura. Para o HG0P, o GI diminuiu de $176,26 \pm 10,93 \text{ g g}^{-1}$ em água destilada para $36,67 \pm 9,19 \text{ g g}^{-1}$ em caldo BHI, o que corresponde a uma redução de aproximadamente 79%. De maneira semelhante, o HG100P apresentou redução de $141,88 \pm 10,90 \text{ g g}^{-1}$ para $24,94 \pm 1,27 \text{ g g}^{-1}$, o que representa uma diminuição de aproximadamente 82%. Esses resultados indicam que a presença de sais, aminoácidos, peptonas e demais componentes dissolvidos no meio BHI reduz significativamente a capacidade de absorção dos HGs (Hendrawan et al., 2024; De Piano et al., 2024).

Com relação ao modelo de Weibull, os valores do parâmetro cinético k foram maiores nos ensaios realizados em caldo BHI do que em água destilada (Tabela 10). Apesar de esperarmos um tempo de equilíbrio menor, verificou-se que o intumescimento no caldo BHI levou mais tempo do que na água. Esse comportamento pode estar relacionado à maior força iônica e à composição complexa desse meio, cujos solutos podem promover a blindagem das cargas na rede polimérica, reduzindo as repulsões eletrostáticas entre os grupos ionizados e restringindo a expansão das cadeias. Além disso, as interações entre os componentes do meio e a matriz polimérica podem contribuir para uma resposta de intumescimento mais lenta até o estabelecimento do equilíbrio.

Tabela 10 - Grau de intumescimento (GI) e parâmetros cinéticos dos modelos de Weibull, de Lei da Potência e de Peppas-Sahlin para as formulações HG0P e HG100P em água destilada e em caldo BHI.

		HG0P		HG100P	
		Água Destilada	Caldo BHI	Água Destilada	Caldo BHI
GI (g g⁻¹)		176,26 ± 10,93 ^a	36,67 ± 9,19 ^c	141,88 ± 10,90 ^b	24,94 ± 1,27 ^c
Tempo de Equilíbrio (h)		12	29	45	52
Weibull	k	0,184	0,337	0,138	0,312
	d	1,292	0,776	0,936	0,680
	R^2	0,9984	0,9914	0,9966	0,9987
Lei da Potência	n	0,984	0,628	0,850	0,567
	k	-1,796	-1,398	-2,107	-1,3449
	R^2	0,9991	0,9940	0,9962	0,9945
Equação de Peppas-Sahlin	$k_d (h^{-1})$	0,0091	0,1616	0,0148	0,1231
	$k_r (h^{-1})$	0,1556	0,0587	0,0828	0,0566

Fonte: A Autora.

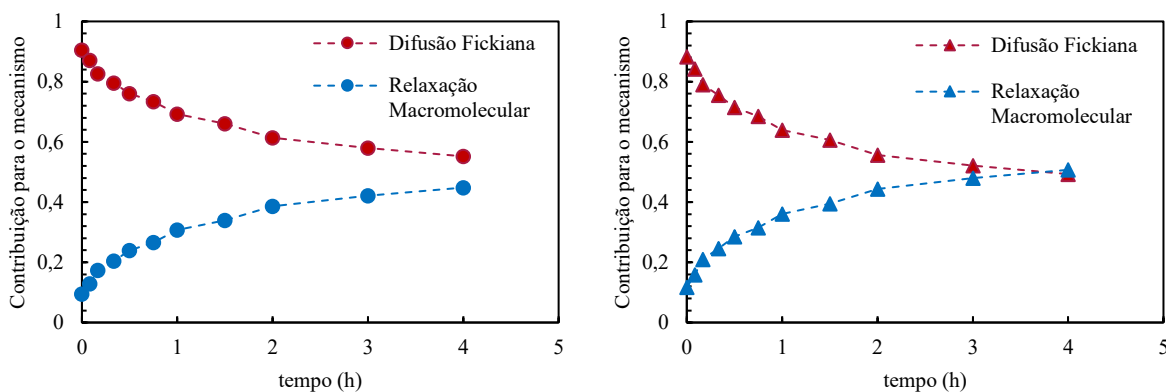
A avaliação do mecanismo de transporte, por meio da Lei da Potência, revelou diferenças significativas entre os meios. Em água destilada, os valores de n foram 0,984 para HG0P e 0,850 para HG100, em contraste, no caldo BHI, os valores de n diminuíram para 0,628 e 0,567, respectivamente. Assim como foi observado nos experimentos em que os hidrogéis foram utilizados como suporte para NpsZnO, verifica-se uma mudança no mecanismo do HG0P para transporte anômalo. Essa redução no valor do expoente difusional sugere maior predominância do processo difusional e menor participação do relaxamento estrutural da matriz durante o intumescimento.

Os resultados obtidos pela equação de Peppas-Sahlin corroboram essa interpretação (Tabela 10). Em água destilada, os coeficientes associados à difusão Fickiana (k_d) foram

relativamente baixos ($0,0091$ e $0,0148 \text{ h}^{-1}$ para HG0P e HG100P, respectivamente), enquanto os coeficientes relacionados ao relaxamento macromolecular (k_r) apresentaram valores mais elevados ($0,1556$ e $0,0828 \text{ h}^{-1}$ para HG0P e HG100P, respectivamente), indicando que a expansão da rede polimérica desempenha um papel importante na absorção de água. Já nos ensaios realizados em caldo BHI observou-se aumento expressivo de k_d (de $0,0091$ para $0,1616$ e de $0,0148$ para $0,1231 \text{ h}^{-1}$, para HG0P e HG100P, respectivamente) e redução de k_r (de $0,1556$ para $0,0587$ e de $0,0828$ para $0,0566 \text{ h}^{-1}$, para HG0P e HG100P, respectivamente), evidenciando uma maior contribuição relativa do mecanismo difusional e uma menor participação dos processos de relaxamento das cadeias.

Essa tendência também pode ser observada nas curvas de contribuição dos mecanismos de transporte (Figura 16 para o meio aquoso e Figura 33 para o meio BHI). Em ambos os hidrogéis, a difusão Fickiana predomina nos instantes iniciais de absorção, enquanto a contribuição do relaxamento macromolecular aumenta gradativamente ao longo do tempo. Entretanto, no meio BHI, a contribuição do relaxamento é significativamente menor do que a observada em água destilada, o que indica que a composição do meio de cultura interfere na capacidade de reorganização e de expansão da rede polimérica. Esse comportamento pode estar relacionado principalmente à maior força iônica do BHI.

Figura 33 - Contribuição relativa da difusão Fickiana e da relaxação macromolecular, ao longo do tempo, para o processo de intumescimento das formulações HG0P (●) e HG100P (▲), em caldo BHI.



Fonte: A Autora.

Conforme discutido anteriormente, a presença de grupos aniônicos na matriz dos HGs, provenientes do NaAc e dos resíduos de ácido glucurônico da GA, favorece a repulsão eletrostática entre os segmentos poliméricos e, conseqüentemente, a expansão da rede em meio aquoso. Na presença dos eletrólitos constituintes do BHI, os íons presentes no meio podem promover a blindagem dessas cargas, reduzindo a repulsão eletrostática entre os grupos

aniônicos e, conseqüentemente, restringindo o afastamento e a reorganização dos segmentos poliméricos durante a hidratação. Adicionalmente, a maior concentração de espécies dissolvidas no BHI pode reduzir o gradiente osmótico entre a matriz do HG e o meio externo, diminuindo a força motriz para a entrada de água e a expansão da rede. Em conjunto, esses efeitos podem explicar a menor contribuição da relaxação macromolecular observada para os HGs quando intumescidos em BHI.

De modo geral, os resultados demonstram que o caldo BHI reduziu significativamente a capacidade de intumescimento dos HGs em comparação à água destilada, modificando também o mecanismo de transporte envolvido na absorção de água. Apesar disso, os resultados não inviabilizaram o uso do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P como suporte para os estudos de inoculação e de crescimento bacteriano, mas orientaram a execução dos experimentos.

5.4.2.2 Ensaios de toxicidade do hidrogel HG0P e do compósito de hidrogel HG100P

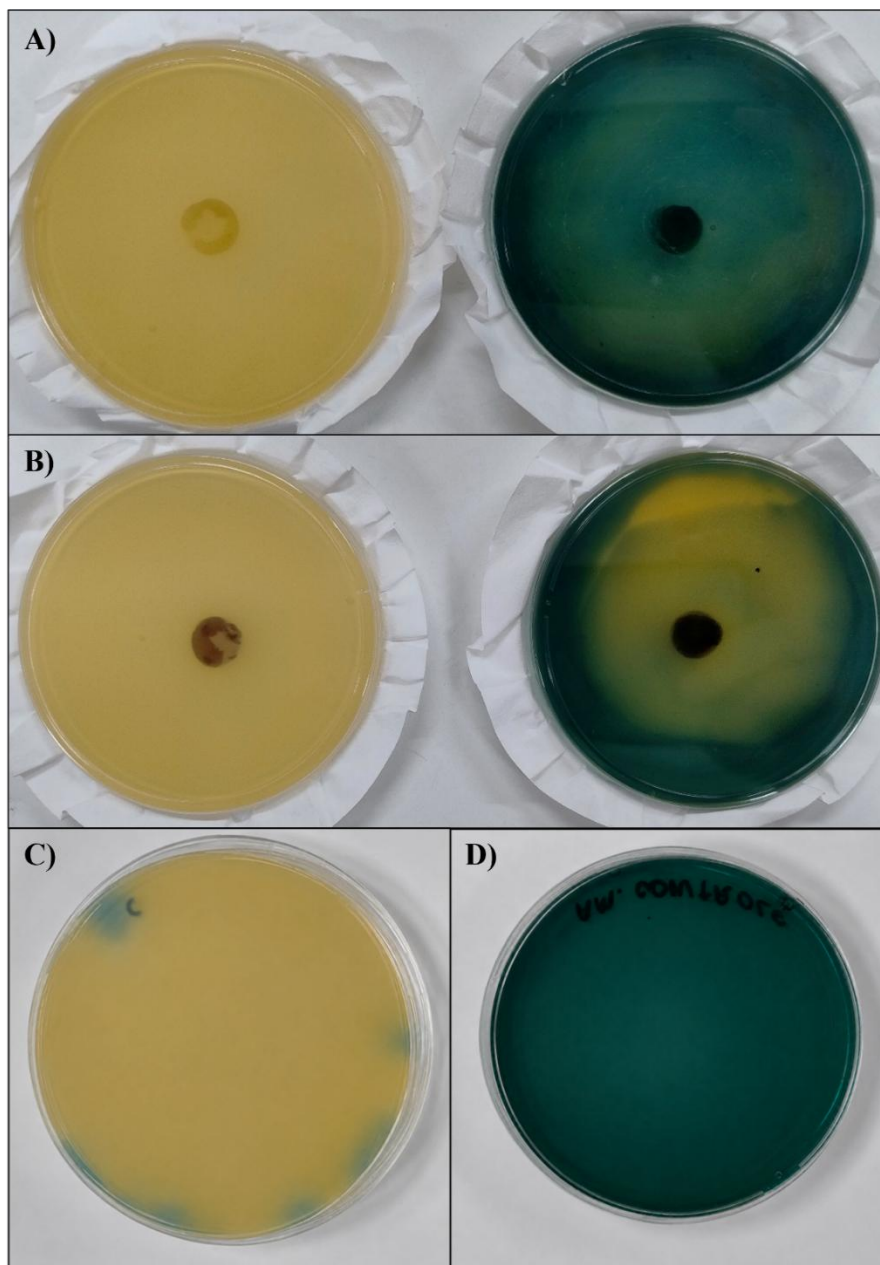
Com o objetivo de avaliar um possível efeito citotóxico dos hidrogéis contra as bactérias *Bacillus* sp., foram realizados testes de difusão em ágar utilizando os hidrogéis HG0P e HG100P, conforme descrito no item 4.2.8.2 em Materiais e Métodos.

Desta forma, observou-se na Figura 34A o efeito do hidrogel HG0P sobre o crescimento de *Bacillus* sp., no qual não se evidencia a formação de halos de inibição bacteriana claramente delimitados ao redor do hidrogel HG0P, tanto na ausência (à esquerda da imagem) quanto na presença de AM (à direita da imagem), indicando, assim, a ausência de efeito inibitório aparente sobre o crescimento bacteriano nas condições avaliadas. Ainda se pode notar uma alteração na coloração do meio contendo o corante, ao comparar com as placas controle (Figuras 34C e 34D), que pode ser atribuída tanto ao processo de remoção do corante pelo hidrogel quanto à atividade das bactérias.

Já na Figura 34B, observou-se o efeito do compósito de hidrogel HG100P sobre o crescimento de *Bacillus* sp. Da mesma forma, nota-se a ausência de inibição do crescimento claramente definida no meio sem AM (à esquerda da imagem), sugerindo que este hidrogel também não apresentou efeito inibitório aparente sobre o crescimento bacteriano nas condições avaliadas. Destaca-se que, ao redor do HG100P na placa contendo o corante, surgiu uma ampla região de menor intensidade de coloração, quando comparada às placas controle (Figuras 34C e 34D), o que pode ser novamente resultado da maior capacidade de adsorção de AM

apresentada por este hidrogel, somada à atividade bacteriana de descoloração do AM. Essa alteração cromática pode, então, estar associada à ausência de efeito tóxico.

Figura 34 - Ensaio de toxicidade dos hidrogéis HG0P (A) e HG100P (B) frente a *Bacillus* sp., realizado em meio de cultura na ausência (esquerda) e na presença de azul de metileno (direita). Controles: (C) Controle positivo: *Bacillus* sp. na presença de azul de metileno; (D) Controle negativo: meio de cultura com azul de metileno.



Fonte: A Autora.

Esse resultado é particularmente importante para a aplicação proposta, pois demonstra a compatibilidade dos HGs com a bactéria *Bacillus* sp. nos experimentos biológicos subsequentes. A manutenção do crescimento microbiano na presença dos materiais indica que

a matriz polimérica não prejudica a viabilidade celular, permitindo que os processos biológicos ocorram simultaneamente à interação do material com o corante.

Em conjunto, esses resultados demonstram que os HGs desenvolvidos têm potencial para aplicação em sistemas combinados de adsorção e biodegradação, pois não comprometem o crescimento bacteriano e permitem a atuação simultânea dos mecanismos envolvidos na remoção do corante.

5.4.2.3 Avaliação do crescimento bacteriano nos hidrogéis

Após verificar que os HGs não interferem no crescimento das bactérias, realizaram-se ensaios de inoculação de *Bacillus* sp. no hidrogel HG0P e no compósito de hidrogel HG100P, conforme descrito no item 4.2.8.2 de materiais e métodos.

Desta forma, os valores de densidade óptica determinados para as células recuperadas da superfície dos HGs indicaram maior crescimento bacteriano associado à formulação HG0P em comparação à HG100P. A DO média observada para HG0P foi de $0,280 \pm 0,030$, aproximadamente duas vezes superior à observada para HG100P, de $0,140 \pm 0,007$, sugerindo maior capacidade de adesão e/ou retenção celular na superfície do HG não carregado com o farelo da casca de pinhão. Essa tendência permaneceu mesmo após a normalização dos resultados pela área superficial das amostras. A DO superficial normalizada por área foi de $0,426 \pm 0,004 \text{ cm}^{-2}$ para HG0P e de $0,345 \pm 0,022 \text{ cm}^{-2}$ para HG100P, confirmando que a diferença observada não está associada apenas às dimensões dos HGs, mas também às características estruturais e químicas de cada material.

A presença de bactérias na matriz interna dos HGs foi avaliada após maceração e extração com solução salina. Os resultados indicaram que as bactérias não se limitaram à superfície, mas também puderam ocupar a matriz polimérica. Nesta análise, novamente, HG0P apresentou valores superiores aos observados para HG100P, tanto em termos de DO média ($0,270 \pm 0,012$ e $0,110 \pm 0,015$, respectivamente) quanto após a normalização pelo volume do material ($0,222 \pm 0,021$ e $0,164 \pm 0,009 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente).

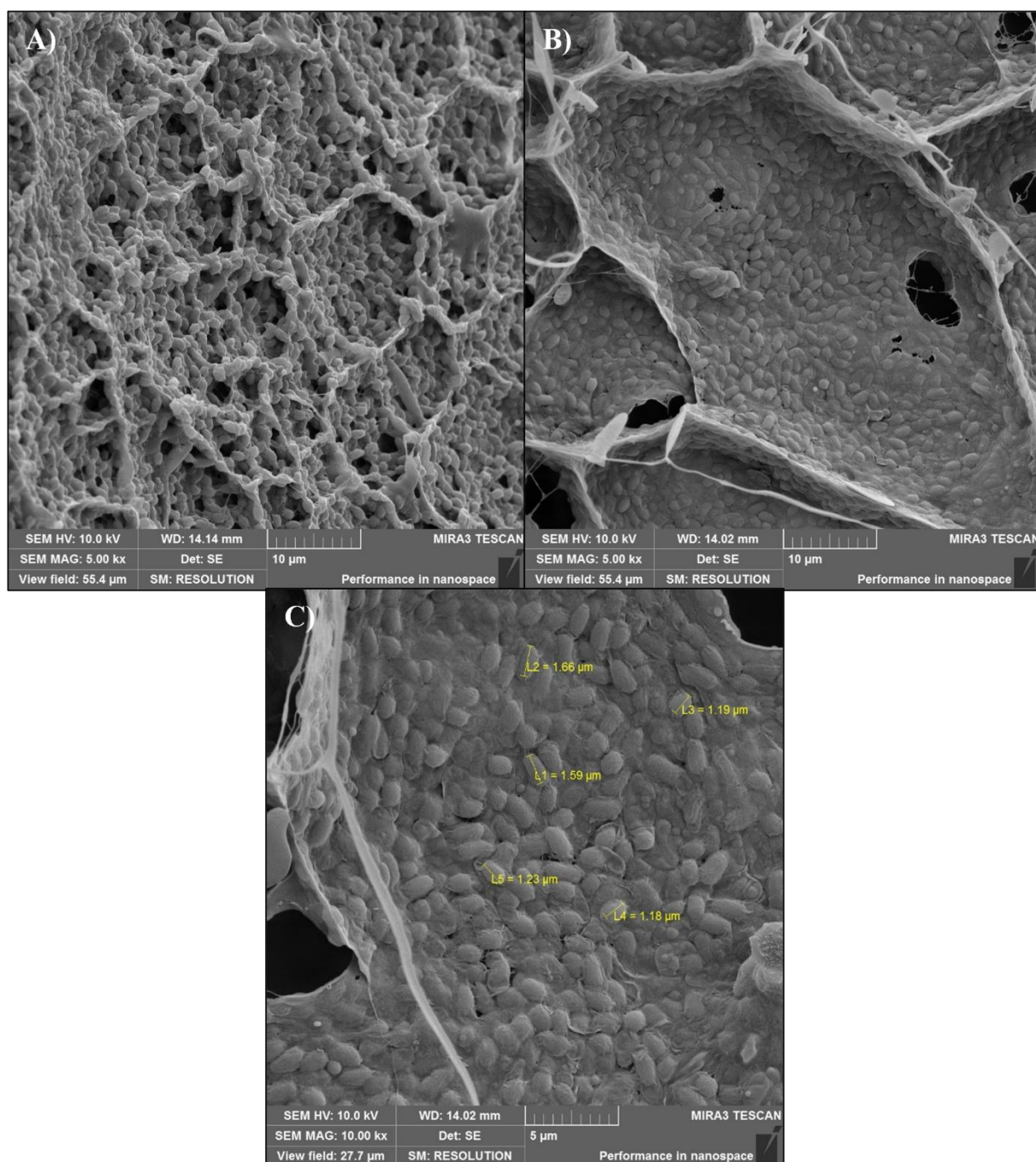
Para o HG1000P, os valores de DO obtidos após a maceração foram menores do que os associados à superfície do material. Esse comportamento pode estar relacionado à maior acessibilidade da superfície dos HGs às células bacterianas e aos componentes do meio de cultura, o que, inicialmente, favorece a adesão e o crescimento nessa região. Em contraste, a colonização das regiões internas depende da capacidade das células de penetrar na rede polimérica, processo que pode ser limitado pela organização estrutural, pelo tamanho e pela

conectividade dos poros e pelo grau de reticulação da matriz, o que, como já explicado, pode ser influenciado pela presença de CP na matriz polimérica. Adicionalmente, possíveis gradientes de nutrientes e de oxigênio entre a superfície e o interior dos HGs podem contribuir para uma distribuição heterogênea da biomassa. Deve-se considerar, ainda, que o procedimento de maceração e extração pode não promover a recuperação quantitativa de todas as células retidas no interior da matriz.

Estes resultados sugerem que a composição de HG0P favorece a adesão e a proliferação bacterianas em maior grau do que a de HG100P. A incorporação do farelo da casca de pinhão em HG100P, como comentado anteriormente, pode resultar em alterações na organização da rede polimérica, na porosidade ou na disponibilidade de grupos funcionais superficiais, reduzindo, assim, a colonização microbiana. Entretanto, mesmo com valores menores de biomassa celular aderida, o HG100P permitiu a presença e o crescimento de *Bacillus* sp., não se observando, nas condições avaliadas, um efeito inibitório aparente da incorporação do farelo sobre o microrganismo.

As micrografias obtidas por MEV (5.000x) dos materiais HG0P e HG100P após os ensaios de colonização bacteriana (Figuras 35A e 35B, respectivamente) corroboraram os resultados de densidade óptica. As micrografias evidenciaram a estrutura interna dos hidrogéis, constituída por uma rede tridimensional heterogênea, formada por regiões fibrilares e lamelares interconectadas, entre as quais há numerosos poros, cavidades e espaços intersticiais de diferentes dimensões. Adicionalmente, podemos observar diversas estruturas granulares e arredondadas, bem como aglomerados aderidos à matriz polimérica dos HGs. Considerando que estas imagens foram obtidas após os ensaios de colonização com *Bacillus* sp. e que essas estruturas não são visíveis na Figura 14 (MEV dos HG0P e HG100P não inoculados), essa distribuição de material particulado sobre a matriz é compatível com a presença de células bacterianas aderidas ao biofilme. A Figura 35C traz uma micrografia com aumento de 10.000x, que evidencia a característica bacilar das bactérias e apresenta o comprimento médio destas em torno de 1,35 μm , o que está próximo do encontrado na literatura (Duan et al., 2026; Li et al., 2020). Assim, a observação direta das bactérias no interior da estrutura reforça a interpretação de que os hidrogéis atuam como suportes tridimensionais adequados para o crescimento celular.

Figura 35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos hidrogéis inoculados com *Bacillus* sp. após o período de incubação. (A) HG0P (B) HG100P (C) Determinação do tamanho de *Bacillus* sp. presente no HG100P



Fonte: A Autora.

Em conjunto, os resultados indicam que ambos os HGs foram capazes de sustentar a colonização por *Bacillus* sp., sem evidência de efeito inibitório significativo nas condições avaliadas. O HG0P apresentou maior número de células associadas à matriz, enquanto o HG100P apresentou redução na colonização, embora ainda tenha sustentado uma população bacteriana significativa. A presença de estruturas compatíveis com células aderidas, observada

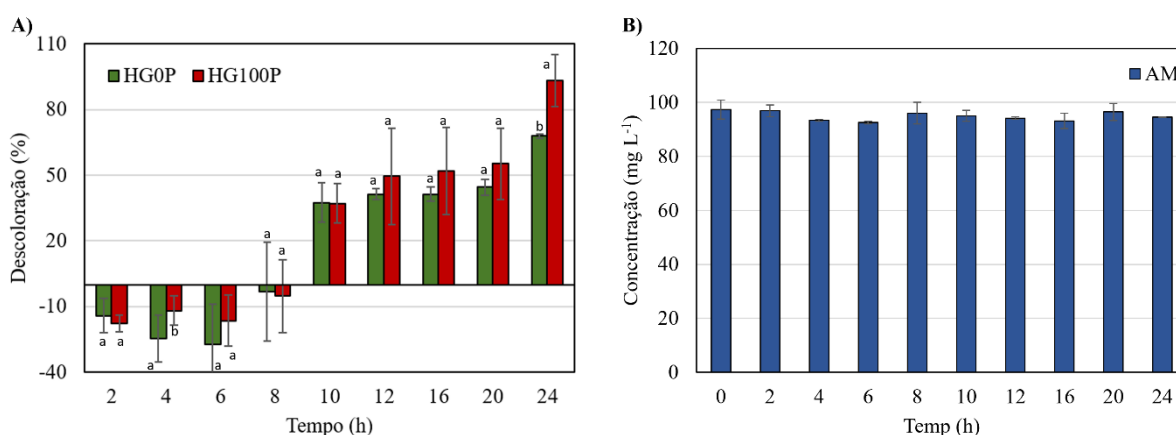
por MEV, reforça a ocorrência de interação entre o microrganismo e a matriz polimérica. Dessa forma, a incorporação do farelo de casca de pinhão parece ter modificado a capacidade de colonização bacteriana, mas não inviabilizou a associação do microrganismo ao hidrogel.

5.4.3 Absorção e Descoloração de Azul de Metileno com os Hidrogéis inoculados com *Bacillus* sp.

Os ensaios de descoloração do AM pelos hidrogéis HG0P e HG100P, inoculados com *Bacillus* sp., foram realizados conforme descrito no item 4.2.8.3 de Materiais e Métodos.

Estes ensaios foram realizados após 4 e 5 meses de armazenamento, com o objetivo de avaliar a manutenção da viabilidade dos microrganismos ao longo do tempo e sua capacidade de recuperação e crescimento após o armazenamento, considerando a capacidade de espécies do gênero *Bacillus* de permanecerem em estado de dormência e retomarem o crescimento em condições favoráveis. É importante destacar que, durante todo o período de armazenamento, os HG inoculados permaneceram em estufa a 37 °C, após serem secos nessa mesma temperatura. Após 4 meses de inoculação, observou-se um comportamento semelhante em ambos os materiais, como se pode verificar na Figura 36.

Figura 36 – (A) Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, 4 meses após a inoculação com a bactéria *Bacillus* sp. (B) Concentração de azul de metileno (AM) no controle negativo ao longo do tempo de ensaio.



Fonte: A Autora.

No intervalo de tempo correspondente às oito primeiras horas do experimento, observaram-se valores negativos de remoção do corante azul de metileno, o que sugere um aumento aparente da sua concentração na solução. Isso pode ocorrer por diferentes razões, especialmente em sistemas biológicos, entre as quais se incluem alterações na turbidez do meio,

a dessorção inicial de espécies previamente associadas ao hidrogel e a interferência da própria biomassa na leitura espectrofotométrica. Porém, como o sistema foi centrifugado antes da leitura, a explicação mais plausível seria uma fase inicial de estabilização do sistema: no início do processo de intumescimento dos HGs, ocorre maior absorção de líquidos do meio, o que pode aumentar a concentração de AM detectável por UV-vis e, assim, resultar em uma absorbância medida no tempo considerado maior do que a referência inicial.

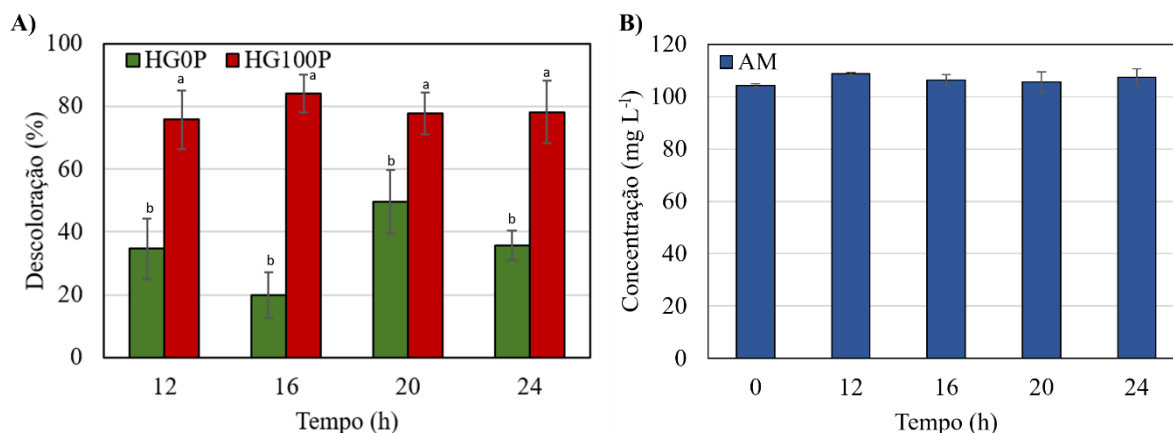
Contudo, a partir das 10 h do experimento, observou-se o início do processo de descoloração, com valores próximos de 40% tanto para HG0P quanto para HG100P, que aumentaram gradualmente até 20 h de ensaio.

Somente após 20 h de ensaio foi possível observar um aumento na taxa de remoção. Para HG0P, a descoloração atingiu aproximadamente 68% após 24 h, enquanto HG100P alcançou cerca de 93% no mesmo período. A maior eficiência observada para o HG100P é consistente com sua maior capacidade adsorptiva previamente determinada, uma vez que a incorporação do farelo de casca de pinhão elevou o valor de $q_{m,L}$ de aproximadamente 1269 mg g⁻¹ no HG0P para 3694 mg g⁻¹ no HG100P. A maior capacidade de retenção do corante pela matriz contendo biomassa lignocelulósica pode favorecer sua concentração e permanência nas proximidades das células bacterianas aderidas ao hidrogel, potencializando a interação entre o corante, a matriz e a biomassa microbiana. Dessa forma, a elevada descoloração observada nos sistemas colonizados pode resultar da atuação combinada de processos de adsorção pelo hidrogel e de mecanismos associados à biomassa bacteriana, incluindo a biossorção e a possível biotransformação do corante.

Esses resultados sugerem que, mesmo após quatro meses de armazenamento, as bactérias imobilizadas nos HGs, especialmente no HG100P, mantiveram a capacidade de promover a remoção do azul de metileno. A manutenção da viabilidade bacteriana durante períodos prolongados de armazenamento pode estar relacionada à capacidade de algumas bactérias do gênero *Bacillus* de formar endósporos, estruturas resistentes que permitem a sobrevivência em condições ambientais desfavoráveis por meio da redução da atividade metabólica. Além disso, a presença do farelo da casca de pinhão, rico em componentes lignocelulósicos, como celulose e hemicelulose, pode representar uma fonte potencial de carbono para as bactérias, caso as cepas utilizadas apresentem atividade enzimática capaz de degradar esses polissacarídeos. Dessa forma, a incorporação da biomassa lignocelulósica à matriz de hidrogel pode ter contribuído para a manutenção da viabilidade bacteriana durante o armazenamento, embora essa hipótese necessite de investigações específicas para ser confirmada.

Os ensaios realizados após cinco meses de inoculação demonstraram que os microrganismos retomaram a viabilidade em ambos os HGs (Figura 37). Considerando que, no ensaio realizado após quatro meses, foram observados valores negativos de descoloração nos tempos iniciais (2 a 8 h), no experimento de cinco meses, as alíquotas passaram a ser coletadas apenas a partir das 12 h de incubação. Diferentemente do observado anteriormente, a descoloração do corante apresentou diferenças entre os materiais já nas primeiras avaliações. Desta forma, HG100P apresentou desempenho superior ao de HG0P em todos os tempos analisados, atingindo aproximadamente 75,72% de descoloração após 12 h de contato com o sistema. A partir desse tempo, os valores permaneceram praticamente constantes até 24 horas, indicando que o sistema havia atingido o equilíbrio. Em contrapartida, o HG0P apresentou percentuais de descoloração entre 19,93 e 49,45%, evidenciando que, embora a bactéria tenha permanecido viável, sua atividade foi inferior à observada no HG100P e reduziu-se em relação aos ensaios realizados após quatro meses de armazenamento.

Figura 37 – (A) Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno pelo hidrogel HG0P e pelo compósito de hidrogel HG100P, 5 meses após a inoculação com a bactéria *Bacillus* sp. (B) Concentração de azul de metileno (AM) no controle negativo ao longo do tempo de ensaio.



Fonte: A Autora.

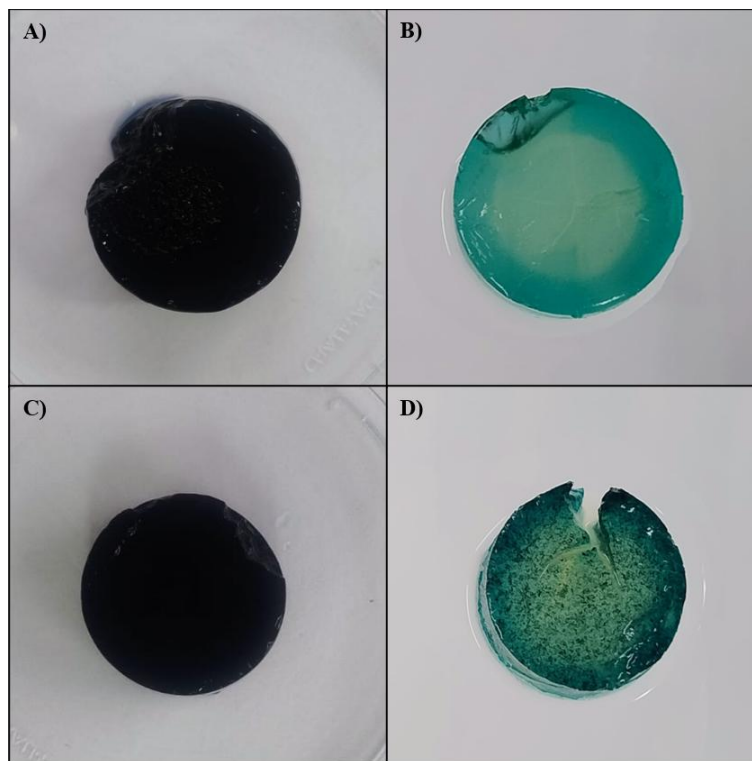
Os resultados, apresentados nas Figuras 36 e 37, demonstraram que ambos os HGs mantiveram atividade de remoção do corante mesmo após períodos prolongados de armazenamento, evidenciando a capacidade dos hidrogéis de atuar como suportes para a manutenção da viabilidade bacteriana e indicando elevada estabilidade biológica do sistema.

Em ambos os períodos avaliados, o HG100P apresentou desempenho superior ao HG0P, sugerindo que a presença do farelo de casca de pinhão favorece a sobrevivência e a atividade metabólica das bactérias imobilizadas. Isso indica que, apesar do HG0P apresentar

uma colonização inicial maior, conforme descrito anteriormente, o HG100P demonstrou capacidade de sustentar o crescimento microbiano por mais tempo, corroborando a interpretação anterior de que a incorporação da biomassa lignocelulósica à matriz de hidrogel pode ter contribuído para a manutenção da viabilidade bacteriana durante o armazenamento.

Embora os ensaios com HGs inoculados tenham apresentado percentuais de remoção de AM inferiores aos observados anteriormente para os HGs sem bactérias (Figura 23), a remoção do corante permaneceu elevada, especialmente no HG100P. Entretanto, diferentemente dos ensaios conduzidos apenas com a matriz polimérica, nos quais a remoção está associada predominantemente à retenção do AM pelo HG, a presença de bactérias permite a ocorrência simultânea de processos de remoção e de biodegradação do corante. Essa hipótese também é sustentada qualitativamente pelo estado dos materiais após os ensaios (Figura 38). Os HGs não inoculados apresentaram coloração azul intensa, compatível com o acúmulo de AM na matriz, enquanto os hidrogéis inoculados apresentaram coloração consideravelmente menos intensa, indicando menor acúmulo do corante na matriz polimérica. Dessa forma, embora a eficiência global de remoção não tenha aumentado com a inoculação, a menor retenção visual de AM no hidrogel associada à manutenção de elevada remoção do corante do meio sugere que parte do AM removido pode ter sido transformada pela atividade bacteriana, em vez de permanecer apenas retida na matriz.

Figura 38 - Aspecto visual dos hidrogéis após os ensaios de remoção de azul de metileno na ausência de bactéria (A) HG0P e (C) HG100P e inoculados com *Bacillus* sp. (B) HG0P e (D) HG100P.



Fonte: A Autora.

Contudo, os resultados obtidos não permitem confirmar que a diferença observada decorra da biodegradação do AM, uma vez que a redução da concentração do corante e as alterações visuais dos hidrogéis constituem evidências indiretas. A comprovação desse processo requer análises capazes de acompanhar o desaparecimento da molécula de AM e a formação de produtos de degradação.

Embora a rota metabólica envolvida na remoção de AM pela cepa utilizada para inocular os HGs não tenha sido determinada, os resultados de Wu et al. (2022), apresentados no item 312.5 junto a Figura 08, demonstram que bactérias do gênero *Bacillus* podem participar ativamente da transformação do corante por mecanismos enzimáticos, relatando que os metabólitos resultantes apresentaram menor fitotoxicidade que o corante original, podendo esta rota ser uma hipótese plausível para este trabalho.

Assim, os resultados demonstram a capacidade dos hidrogéis de atuar como suporte para o crescimento bacteriano e, simultaneamente, promover elevada remoção de AM, enquanto a contribuição efetiva da atividade microbiana para a degradação do corante deverá ser confirmada em estudos posteriores.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação química da GA com GMA foi realizada com sucesso, promovendo a introdução de grupos metacrílicos em sua estrutura, conforme evidenciado pelas análises de RMN de ^1H . A obtenção da GAm conferiu à macromolécula grupos vinílicos passíveis de participação em reações de polimerização via radical livre, possibilitando sua utilização como macromonômero e agente reticulante na formação da rede tridimensional dos HGs. Essa etapa foi, portanto, fundamental para o desenvolvimento das diferentes formulações avaliadas ao longo deste trabalho.

A partir da GAm, foram desenvolvidos HGs e nanocompósitos à base de GA e farelo de CP, visando à aplicação na remoção do AM e à utilização dos materiais como matrizes para a imobilização de nanopartículas metálicas e microrganismos. Os resultados demonstraram que os materiais sintetizados apresentam propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas que os tornam promissores para aplicações ambientais e biotecnológicas, especialmente em processos de remoção de contaminantes e de suporte à biomassa microbiana.

A incorporação do farelo da casca de pinhão promoveu modificações significativas nas propriedades do compósito de hidrogel. A presença do resíduo lignocelulósico reduziu o grau de intumescimento, alterou os parâmetros cinéticos associados à absorção de água e modificou a resposta mecânica dos materiais. Os ensaios de compressão evidenciaram redução do módulo elástico e da tensão máxima do HG100P em relação ao HG0P, enquanto os ensaios reológicos demonstraram aumento da viscosidade complexa e manutenção do comportamento predominantemente elástico. Em conjunto, esses resultados indicam que a incorporação da CP modifica a organização e as interações presentes na rede polimérica, alterando sua capacidade de absorção de água e sua resposta às solicitações mecânicas.

Os HGs apresentaram elevada capacidade de remoção do AM, mantendo percentuais expressivos de remoção em ampla faixa de concentrações e após sucessivos ciclos de reutilização. A análise das isotermas de adsorção demonstrou que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para ambas as formulações, comportamento consistente com a formação de uma camada adsorvida sobre sítios de interação relativamente homogêneos. O modelo permitiu ainda estimar elevadas capacidades máximas de adsorção, destacando-se o HG100P, cuja capacidade estimada foi aproximadamente três vezes superior à do HG0P. Esses resultados evidenciam a contribuição positiva da incorporação da CP para a capacidade de retenção do AM e reforçam o potencial dos HGs como materiais adsorventes para o tratamento de efluentes contendo corantes.

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas com sucesso utilizando a goma arábica modificada com metacrilato de glicidila como agente redutor e estabilizante, demonstrando a viabilidade da metodologia empregada. A incorporação das nanopartículas aos HGs possibilitou a obtenção de nanocompósitos estruturalmente estáveis na proporção correspondente a 5% (v/v), enquanto concentrações superiores comprometeram a formação adequada da rede polimérica. A presença das NPsZnO nos compósitos de hidrogel promoveu redução moderada do grau de intumescimento e modificou a dinâmica de absorção de água, com aumento da contribuição do mecanismo difusional e redução da contribuição associada ao relaxamento da rede polimérica. Esses resultados são consistentes com a atuação das nanopartículas como pontos adicionais de interação na matriz, contribuindo para maior restrição da mobilidade das cadeias poliméricas. Adicionalmente, os ensaios de absorção atômica não evidenciaram liberação mensurável de Zn para o meio aquoso nas condições avaliadas, sugerindo a retenção das NpsZnO na matriz dos HGs.

Os estudos envolvendo *Bacillus* sp. demonstraram que HG0P e HG100P não apresentaram efeito inibitório aparente sobre o crescimento bacteriano nas condições empregadas. A ausência de halos de inibição, associada às observações obtidas por MEV após a inoculação, evidenciou a ocorrência de interação entre as células bacterianas e a matriz polimérica. A morfologia interna dos HGs, caracterizada por uma estrutura porosa, rugosa e heterogênea, mostrou-se compatível com a adesão e a colonização bacteriana, indicando que os materiais podem atuar como suportes para a associação e manutenção de *Bacillus* sp. na matriz. Embora o HG0P tenha apresentado maior quantidade de biomassa associada, o HG100P também sustentou colonização bacteriana significativa, demonstrando que a incorporação da CP não inviabilizou a interação entre o microrganismo e a matriz.

Os ensaios de remoção do azul de metileno utilizando os HGs previamente inoculados demonstraram a manutenção da capacidade de remoção do corante após períodos prolongados de armazenamento, sendo observada atividade de remoção nos materiais avaliados após quatro e cinco meses da inoculação. Esses resultados indicam que a estratégia de imobilização empregada possibilitou a manutenção da associação do microrganismo com a matriz durante o período de armazenamento avaliado. Em ambos os períodos, os HGs inoculados apresentaram remoção significativa do AM, com desempenho superior do HG100P em relação ao HG0P. A maior eficiência do HG100P é consistente com sua maior capacidade adsortiva, com a germinação dos endósporos, levando à maior exigência de fontes de carbono, que foi mais bem suprida pelo HG100P, e com a maior disponibilidade de sítios de interação proporcionada pela incorporação da CP. Dessa forma, os resultados sugerem um efeito sinérgico entre os

componentes do sistema, embora a contribuição individual dos mecanismos de adsorção e de transformação biológica não possa ser estabelecida exclusivamente a partir da redução da coloração do meio.

Em conjunto, os resultados demonstram que a estratégia proposta possibilitou o desenvolvimento de materiais poliméricos multifuncionais, cujas propriedades podem ser moduladas pela incorporação de diferentes componentes, como resíduos lignocelulósicos, nanopartículas e microrganismos. A utilização desses componentes em diferentes configurações permitiu investigar propriedades distintas dos materiais, incluindo o comportamento de intumescimento, as propriedades reológicas e mecânicas, a capacidade de adsorção, a estabilidade da matriz e sua utilização como suporte para a biomassa microbiana. Assim, além do potencial demonstrado para a remoção do azul de metileno, os HGs desenvolvidos constituem uma plataforma promissora para o desenvolvimento de materiais destinados a aplicações ambientais e biotecnológicas. A utilização da GA e da CP como matérias-primas de origem renovável e residual também contribui para a valorização de recursos naturais e resíduos agroindustriais, ampliando as possibilidades de obtenção de materiais funcionais com maior valor agregado.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Naveed *et al.* Nanoparticles incorporated hydrogels for delivery of antimicrobial agents: developments and trends. **RSC Advances**, v. 14, n. 19, p. 13535–13564, 2024.

AHMADIAN, Moslem; JAYMAND, Mehdi. Interpenetrating polymer network hydrogels for removal of synthetic dyes: A comprehensive review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 486, p. 215152, jul. 2023.

AJAZ, Mehvish; SHAKEEL, Sana; REHMAN, Abdul. Microbial use for azo dye degradation—a strategy for dye bioremediation. **International Microbiology**, v. 23, n. 2, p. 149–159, 18 maio 2020.

AKHTAR, Muhammad Faheem; HANIF, Muhammad; RANJHA, Nazar Muhammad. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 24, n. 5, p. 554–559, set. 2016.

AL-BAADANI, Hani H. *et al.* The use of gum Arabic as a natural prebiotic in animals: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 274, 1 abr. 2021.

ALHASAN, Huda S. *et al.* Toxic Congo Red Dye Photodegradation Employing Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Gum Arabic. **Water**, v. 16, n. 15, p. 2202, 2 ago. 2024.

ALKAYKH, Suhila; MBAREK, Aïcha; ALI-SHATTLE, Elbashir E. Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. **Heliyon**, v. 6, n. 4, abr. 2020.

ALSAKHAWY, Marwa A. *et al.* Naringin-loaded Arabic gum/pectin hydrogel as a potential wound healing material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 222, p. 701–714, dez. 2022.

ALSAMMAN, Mohammad T.; SÁNCHEZ, Julio. Chitosan- and Alginate-Based Hydrogels for the Adsorption of Anionic and Cationic Dyes from Water. **Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1498, 7 abr. 2022.

ÁLVAREZ-CHIMAL, Rafael *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using a *Dysphania ambrosioides* extract. Structural characterization and antibacterial properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 118, p. 111540, jan. 2021.

ARAUJO, Francisca P. *et al.* Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like ZnO structures using Arabic and Karaya Gums. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 2813–2822, 2020.

ARDILA-LEAL, Leidy D. *et al.* A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3813, 22 jun. 2021.

ASHOUR, Mohamed A. *et al.* A Review on the Main Phytoconstituents, Traditional Uses, Inventions, and Patent Literature of Gum Arabic Emphasizing *Acacia seyal*. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1171, 9 fev. 2022.

ATA, Ozge *et al.* Linear and nonlinear rheological properties of gelatin-chitosan hydrogels: Evaluation of crosslinker concentration and temperature effects. **Food Hydrocolloids**, v. 163, p. 111130, jun. 2025.

AWASTHI, Shikha *et al.* Nanoparticle-reinforced polyacrylamide hydrogel composites for clinical applications: a review. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 17, p. 8041–8063, 20 maio 2022.

AZANAW, Aklilu *et al.* Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 1 dez. 2022.

AZZAOUI, K. *et al.* The Gum Arabic in the southern region of Morocco. **J. Chem**, v. 3, n. 1, p. 99–107, 2015.

BA-ABBAD, Muneer M. *et al.* Arabic gum as green agent for ZnO nanoparticles synthesis: properties, mechanism and antibacterial activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 16, p. 12100–12107, 2 ago. 2017.

BADIEE, Hamid *et al.* Hollow fiber liquid-phase microextraction based on the use of a rotating extraction cell: A green approach for trace determination of rhodamine 6G and methylene blue dyes. **Environmental Pollution**, v. 255, 1 dez. 2019.

BEACH, Maximilian A. *et al.* Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery. **Chemical Reviews**, 16 abr. 2024.

BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M. N. Lignin peroxidase immobilization on Ca-alginate beads and its dye degradation performance in a packed bed reactor system. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, 1 jul. 2019.

BOUKHACHEM, A. *et al.* Quantum Effects of Indium/Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-DiDomenico Single-Oscillator Models Parameters. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1–10, 5 mar. 2012.

CHAN, Yin Yin *et al.* Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, ago. 2021.

CHEN, Jiawei; CHEN, Yu. Lignin as a Sustainable Filler in Composites: Fabrications, Mechanical Properties, and Applications. *In: Lignin Renewable Materials - Chemistry, Trends, Technology and Application*. [S.l.]: IntechOpen, 2025a.

CHEN, Jiawei; CHEN, Yu. Lignin as a Sustainable Filler in Composites: Fabrications, Mechanical Properties, and Applications. *In: Lignin - Renewable Materials-Chemistry, Trends, Technology and Applications [Working Title]*. [S.l.]: IntechOpen, 2025b.

DAS, Dipankar; BHATTACHARJEE, Sulagna; BHALADHARE, Sachin. Preparation of Cellulose Hydrogels and Hydrogel Nanocomposites Reinforced by Crystalline Cellulose Nanofibers (CNFs) as a Water Reservoir for Agriculture Use. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 5, n. 4, p. 2895–2904, 14 abr. 2023.

DE FREITAS, Tânia Barbedo *et al.* Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 28–34, mar. 2018.

DE OLIVEIRA, André Vinícius Bueno *et al.* Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, 1 set. 2019.

DE PIANO, Raffaella *et al.* Swelling Behavior of Anionic Hydrogels: Experiments and Modeling. **Gels**, v. 10, n. 12, p. 813, 10 dez. 2024.

DE SOUZA, Alana G. *et al.* Arabic gum-based composite hydrogels reinforced with eucalyptus and pinus residues for controlled phosphorus release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 33–42, nov. 2019.

DOĞAROĞLU, Zeynep Gökem; UYSAL, Yağmur; KARAKOÇ, Gökçen. Green Nanotechnology for Crop Enhancement: The Role of ZnO Nanoparticles Synthesized With Lavender Extract. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 53, n. 7, 25 jul. 2025.

DORNELES, Mariane Santos. **Extração Assistida Por Micro-Ondas e Ultrassom de Compostos Bioativos das Brácteas da Araucaria angustifolia e seu Encapsulamento por Atomização e Liofilização**. Mestrado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2019.

DUAN, Xingqi *et al.* The key role of extracellular polymeric substances from indigenous *Bacillus* sp. X-113 in facilitating uranium immobilization. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 58, n. 5, p. 104171, maio 2026.

EL-ADAWY, Mahmoud M. *et al.* Green synthesis and physical properties of Gum Arabic-silver nanoparticles and its antibacterial efficacy against fish bacterial pathogens. **Aquaculture Research**, v. 52, n. 3, p. 1247–1254, 10 mar. 2021.

EL-RAHIM, Wafaa M. Abd *et al.* Biodegradation of azo dyes by bacterial or fungal consortium and identification of the biodegradation products. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 47, n. 3, p. 269–276, set. 2021.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. **Paraná Pine**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/plant/Parana-pine/>>. Acesso em: 24 nov. 2023.

FLORES, Matheus Fernandes; CORDEIRO, Luciano; CURVELO, Antonio Aprigio da Silva. Cellulose fiber network as reinforcement of thermoplastic paraffin films. **Polímeros**, v. 33, n. 2, 2023.

FONSECA, Laura Martins *et al.* Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 362–370, fev. 2021.

FREUNDLICH, Herbert Max Finley. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100–1107, 1906.

GAO, Yanfei *et al.* Chitosan-polyvinyl alcohol-diatomite hydrogel removes methylene blue from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, 1 jan. 2024.

GAUR, J. *et al.* Photocatalytic degradation of Congo red dye using zinc oxide nanoparticles prepared using *Carica papaya* leaf extract. **Materials Today Sustainability**, v. 22, jun. 2023.

GEORGIN, Jordana *et al.* Potential of *Araucaria angustifolia* bark as adsorbent to remove Gentian Violet dye from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 8, p. 1693–1703, 30 nov. 2018.

GEROLA, Adriana P. *et al.* The effect of methacrylation on the behavior of Gum Arabic as pH-responsive matrix for colon-specific drug delivery. **European Polymer Journal**, v. 78, p. 326–339, 1 maio 2016.

GHICA, Mihaela *et al.* Flow and Thixotropic Parameters for Rheological Characterization of Hydrogels. **Molecules**, v. 21, n. 6, p. 786, 16 jun. 2016.

GINIMUGE, Prashant R.; JYOTHI, S. D. Methylene blue: revisited. **Journal of anaesthesiology, clinical pharmacology**, v. 26, n. 4, p. 517–520, out. 2010.

GOLVEIA, Jhessica *et al.* Utilization of the Corncob Agro-Industrial Residue as a Potential Adsorbent in the Biosorption of Bisphenol-A. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1396–1404, 2021.

GOUR, Aman; JAIN, Narendra Kumar. Advances in green synthesis of nanoparticles. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 47, n. 1, p. 844–851, 4 dez. 2019.

GRIGORAŞ, Cristina-Gabriela; SIMION, Andrei-Ionuţ; DROB, Cătălin. Hydrogels Based on Chitosan and Nanoparticles and Their Suitability for Dyes Adsorption from Aqueous Media: Assessment of the Last-Decade Progresses. **Gels**, v. 10, n. 3, p. 211, 21 mar. 2024.

GUILHERME, Marcos R. *et al.* Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 4, p. 464–471, set. 2005.

GUINATI, Bárbara G. S.; SMITH, Rhett C. Upcycling Nutshells: Reinforced Polymers and Biocomposites. **Sustainable Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 25, 8 set. 2025.

HALD ALBERTSEN, Camilla *et al.* The role of lipid components in lipid nanoparticles for vaccines and gene therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 188, set. 2022.

HAN, Xiao *et al.* Novel Lignin Hydrogel Sensors with Antiswelling, Antifreezing, and Anticreep Properties. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 22, p. 8255–8270, 5 jun. 2023.

HASSANZADEH-AFRUZI, Fereshte *et al.* Arabic Gum-Grafted-Hydrolyzed Polyacrylonitrile@ZnFe₂O₄ as a Magnetic Adsorbent for Remediation of Levofloxacin Antibiotic from Aqueous Solutions. **ACS Omega**, v. 8, n. 7, p. 6337–6348, 21 fev. 2023.

HENDRAWAN, Hendrawan *et al.* Medium Effect on Swelling and Sorption Behaviour of Sodium Chloride from-and-into Poly(vinyl alcohol)-Glutaraldehyde Hydrogel at Room Temperature. **Asian Journal of Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 195–202, 31 dez. 2024.

IBRAHIM, Maha M.; ABD-ELADL, Mostafa; ABOU-BAKER, Nesreen H. Lignocellulosic biomass for the preparation of cellulose-based hydrogel and its use for optimizing water resources in agriculture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 42, p. 1–12, 10 nov. 2015.

IQBAL, Sadia *et al.* Silver nanoparticles stabilized in polymer hydrogels for catalytic degradation of azo dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, 1 out. 2020.

IZZI, Margherita *et al.* Synthesis and Antimicrobial Applications of ZnO Nanostructures: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 13, p. 10881–10902, 14 jul. 2023.

JEYABALAN, Jothika *et al.* A review on the laccase assisted decolourization of dyes: Recent trends and research progress. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 151, 1 out. 2023.

JOUDEH, Nadeem; LINKE, Dirk. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, n. 1, p. 262, 7 jun. 2022.

JUMNONG, Kanita *et al.* Double-function ZnO/starch biodegradable hydrogel composite for methylene blue adsorption and photocatalytic degradation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, 31 dez. 2023.

KALSOOM, Umme *et al.* Iron oxide nanoparticles immobilized *Aspergillus flavus* manganese peroxidase with improved biocatalytic, kinetic, thermodynamic, and dye degradation potentialities. **Process Biochemistry**, v. 117, p. 117–133, 1 jun. 2022.

KAMBALE, Espoir K. *et al.* “Green”-synthesized zinc oxide nanoparticles and plant extracts: A comparison between synthesis processes and antihyperglycemic activity. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 635, 25 mar. 2023.

KEBIR-MEDJHOUDA, Aouali Zohra *et al.* Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles-Magadiite Materials. Application to Reduction of Toxic Organic Dyes. **Silicon**, v. 15, n. 8, p. 3767–3781, 10 jun. 2023.

KHALED, Jamal M. *et al.* Laccase producing bacteria influenced the high decolorization of textile azo dyes with advanced study. **Environmental Research**, v. 207, 1 maio 2022.

KHAN, Faisal *et al.* Synthesis, classification and properties of hydrogels: their applications in drug delivery and agriculture. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 10, n. 2, p. 170–203, 2022a.

KHAN, Ibrahim; SAEED, Khalid; KHAN, Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KHAN, Idrees *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 14 jan. 2022b.

KISHOR, Roop *et al.* Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, abr. 2021.

KRASNOPEEVA, Elena L.; PANOVA, Gaiane G.; YAKIMANSKY, Alexander V. Agricultural Applications of Superabsorbent Polymer Hydrogels. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 23, p. 15134, 1 dez. 2022.

KUMARI, Pooja *et al.* Gum acacia based hydrogels and their composite for waste water treatment: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, 1 mar. 2024.

KUSIOR, Anna *et al.* Shaped Fe₂O₃ nanoparticles – Synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 342–352, maio 2019.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LI, Jiaokun *et al.* Complete genome sequencing and comparative genomic analyses of *Bacillus* sp. S3, a novel hyper Sb(III)-oxidizing bacterium. **BMC Microbiology**, v. 20, n. 1, p. 106, 1 dez. 2020.

LI, Yue-Hua; LI, Jing-Yu; XU, Yi-Jun. Bimetallic nanoparticles as cocatalysts for versatile photoredox catalysis. **EnergyChem**, v. 3, n. 1, jan. 2021.

LIANG, Qiuyu *et al.* Effect of charge type of hydrogel on its dye adsorption capacity and kinetic study. **Macromolecular Research**, v. 32, n. 3, p. 197–206, 2 mar. 2024.

LIMA-TENÓRIO, Michele K. *et al.* Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 620–629, jan. 2015.

LIMA-TENÓRIO, Michele Karoline *et al.* Encapsulation of Plant Growth-Promoting Bacteria with Gum Arabic Hydrogels: A Potential System for Sustainable Agriculture. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, n. 11, p. 5702–5712, 25 nov. 2024.

LIU, Yanxia *et al.* Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue by AA/AMPS/NVP Hydrogel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 143, n. 13, 5 abr. 2026.

LOPES, Francielle *et al.* Chemically Cross-linked Hydrogels Based on Cellulose Nanofibril for Oral Drug Delivery. **Orbital**, v. 17, n. 2 Special Issue, p. 226–233, 2025a.

LOPES, Francielle *et al.* Designing biocompatible xanthan gum hydrogels for pH-responsive vitamin B12 delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 308, p. 142449, maio 2025b.

LOPEZ-TORREZ, Lizeth *et al.* Acacia senegal vs. Acacia seyal gums – Part 1: Composition and structure of hyperbranched plant exudates. **Food Hydrocolloids**, v. 51, n. April, p. 41–53, out. 2015.

LU, Ming *et al.* Self-healing hydrogel based on poly (vinyl alcohol)-poly (lysine)-gum arabic accelerates diabetic wound healing under photothermal sterilization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 266, p. 131395, maio 2024.

LUANDA, Amos *et al.* Recent Trend in Biomedical and Environmental Applications of Gum Arabic-Based Hydrogels: Benefits, Challenges and Opportunities. **Polymer Reviews**, v. 66, n. 1, p. 214–258, 2 jan. 2026.

MA, Yu *et al.* Nontarget screening analysis of organic compounds in river sediments: a case study in the Taipu River of the Yangtze River Delta Region in China. **Environmental Science and Pollution Research**, 6 mar. 2024.

MACOSKO, Christopher W. .. **Rheology : principles, measurements, and applications.** [S.l.]: VCH, 1994.

MAIJAN, Pattarawadee; AMORNPITOKSUK, Pongsaton; CHANTARAK, Sirinya. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol-g-acrylamide)/SiO₂@ZnO photocatalytic hydrogel composite for removal and degradation of methylene blue. **Polymer**, v. 203, 2020.

MAJAMO, Samuel Latebo; AMIBO, Temesgen Abeto; MEKONNEN, Dereje Tadesse. Expermental investigation on adsorption of methylene blue dye from waste water using corncob cellulose-based hydrogel. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 24 fev. 2024.

MALAKOOTIAN, Mohammad; NASIRI, Alireza; AMIRI GHARAGHANI, Majid. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 1, p. 56–72, 2 jan. 2020.

MALLAKPOUR, Shadpour; TABESH, Farbod. Green and plant-based adsorbent from tragacanth gum and carboxyl-functionalized carbon nanotube hydrogel bionanocomposite for the super removal of methylene blue dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 722–729, jan. 2021.

MANZOOR, Arshied *et al.* Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 213, p. 987–1006, jul. 2022.

MARIOD, Abdalbasit Adam. **Gum Arabic: Structure, Properties, Application and Economics.** [S.l.]: Elsevier, 2018.

MATIAS, Caroline Aparecida *et al.* Adsorption and Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Sterile Bract of *Araucaria angustifolia* as Novel Natural Adsorbent. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, n. 6, p. 991–1003, 2019a.

MATIAS, Caroline Aparecida *et al.* Adsorption Kinetic, Isotherm and Thermodynamic of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide in Novel Alternative Natural Adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 12, 20 dez. 2019b.

MEISSNER, Peter E. *et al.* Methylene blue for malaria in Africa: results from a dose-finding study in combination with chloroquine. **Malaria Journal**, v. 5, n. 1, p. 84, 8 dez. 2006.

MENEZES, Laura Nunes de; D'ALMEIDA, José Roberto Moraes. Valorization of carnauba stalk biomass as a reinforcement for HDPE composites: structure-property relationships and performance analysis. **Academia Materials Science**, v. 2, n. 4, 11 dez. 2025.

METHNENI, Nosra *et al.* Ecotoxicity profile of heavily contaminated surface water of two rivers in Tunisia. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, 1 fev. 2021.

MEZGER, Thomas G. .. **The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers**. 5. ed. ed. [S.l.]: Lack in Vincentz GmbH & Co KG, 2020.

MIRZA, Sudenaz *et al.* Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized from *Lupinus albus* and *Lupinus pilosus* plant extracts via green synthesis approach. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 155, p. 111124, 1 set. 2023.

MITTAL, Hemant *et al.* Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, 1 fev. 2021.

MODRACKOVA, Nikol *et al.* Prebiotic potential of natural gums and starch for bifidobacteria of variable origins. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 20, p. 100199, out. 2019.

MOMENI, Alireza; MESHKATALSADAT, Mohammad Hadi; POURAMIRI, Behjat. Catalytic, Antioxidant, and Antifungal Applications of ZnO Nanoparticles: Facile Green Synthesis by *Crataegus oxyacantha* Leaf Aqueous Extract. **BioNanoScience**, v. 14, n. 1, p. 457–473, 16 mar. 2024.

MOTA, Henrique P.; FAJARDO, André R. Development of superabsorbent hydrogel based on Gum Arabic for enhanced removal of anxiolytic drug from water. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. November 2020, p. 112455, jun. 2021.

MOZAFFARI MAJD, Mahdieh *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022.

MOZTAHIDA, Mokrema; LEE, Dae Sung. Photocatalytic degradation of methylene blue with P25/graphene/polyacrylamide hydrogels: Optimization using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. January, 2020.

MUSA, Hassan Hussein; AHMED, Abdelkareem Abdall; MUSA, Taha Hussein. Chemistry, Biological, and Pharmacological Properties of Gum Arabic. *In: Bioactive Molecules in Food. [S.l.: S.n.].* p. 1–18.

MZWD, Elham *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles in Gum Arabic using pulsed laser ablation for CT imaging. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 22 jun. 2022.

NABILAH, Badzlin *et al.* The effect of *Ralstonia pickettii* bacterium addition on methylene blue dye biodecolorization by brown-rot fungus *Daedalea dickinsii*. **Heliyon**, v. 8, n. 2, 1 fev. 2022.

NAEEM, Abid; YU, Chengqun; WANG, Xiaoli. Highly swellable, cytocompatible and biodegradable guar gum-based hydrogel system for controlled release of bioactive components of liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.): Synthesis and evaluation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 273, p. 132825, jul. 2024.

NAM, Sangkil; RENGANATHAN, V. Non-enzymatic reduction of azo dyes by NADH. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 351–357, fev. 2000.

NAMAZI, Alireza Mohammad; AGHAJANZADEH, Mohamad Sadegh; IMANI, Rana. Optimizing a self-healing gelatin/aldehyde-modified xanthan gum hydrogel for extrusion-based 3D printing in biomedical applications. **Materials Today Chemistry**, v. 40, p. 102208, set. 2024.

NASEEM, Khalida; HAIDER, Sajjad; ALAM, Kamran. Cobalt Nanoparticles Loaded Poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Hydrogels for the Catalytic Reduction of Rhodamine B; A Toxic Dye. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 35, n. 10, p. 8734–8748, 11 out. 2025.

NEVES, José Edilson *et al.* Shear thickening-shear thinning and shear thinning-shear thickening transitions in polymeric systems. **Caderno Pedagógico**, v. 22, n. 11, p. e20254, 26 set. 2025.

NUNES, Giovanna Ribeiro. **Geração e Tratamento de Efluente da Indústria Têxtil**. Monografia—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

OGUNLAJA, Aemere *et al.* Biodegradation of Methylene Blue as an Evidence of Synthetic Dyes Mineralization during Textile Effluent Biotreatment by *Acinetobacter pittii*. **Environmental Processes**, v. 7, n. 3, p. 931–947, 24 set. 2020.

OLADOSU, Yusuff *et al.* Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. **Horticulturae**, v. 8, n. 7, p. 605, 5 jul. 2022.

OLADOYE, Peter Olusakin *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, 1 dez. 2022.

PAL, Ishika *et al.* Guar Gum: Superabsorbent Hydrogels for Dye Remediation. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 36, n. 1, 21 jan. 2025.

PAL, Neha; AGARWAL, Madhu; GHOSH, Avijit. Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharide-based guar gum. **Materials Today: Proceedings**, v. 76, p. 212–218, 2023.

PAULINO, Alexandre T. *et al.* Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 55–62, 2006.

PAUZI, Norlin *et al.* Antibacterial and antibiofilm properties of ZnO nanoparticles synthesis using gum arabic as a potential new generation antibacterial agent. **Materials Today: Proceedings**, jul. 2020.

PAUZI, Norlin; ZAIN, Norashikin Mat; YUSOF, Nurul Amira Ahmad. Gum arabic as natural stabilizing agent in green synthesis of ZnO nanofluids for antibacterial application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, 1 jun. 2020.

PELLÁ, Michelly *et al.* Adjusting Experimental Parameters to Modify Corn Starch with Glycidyl Methacrylate to Tune Specific Properties. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 2, p. 263–275, 2023a.

PELLÁ, Michelly Cristina Galdioli *et al.* A comparative study of starch-g-(glycidyl methacrylate)/synthetic polymer-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 307, p. 120614, maio 2023b.

PEPPAS, Nikolaos A.; COLOMBO, Paolo. Analysis of drug release behavior from swellable polymer carriers using the dimensionality index. **Journal of Controlled Release**, v. 45, n. 1, p. 35–40, mar. 1997.

PEPPAS, Nikolaos A.; SAHLIN, Jennifer J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 169–172, dez. 1989.

PERALTA, Rosane M. *et al.* Biological activities and chemical constituents of *Araucaria angustifolia*: An effort to recover a species threatened by extinction. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 85–93, ago. 2016.

PEREIRA, Antonio G. B. *et al.* Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124703, fev. 2021a.

PEREIRA, Antonio G. B. *et al.* Effect of chitin nanowhiskers on mechanical and swelling properties of Gum Arabic hydrogels nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 266, 15 ago. 2021b.

PHAM, Van Hong Thi *et al.* Biodegradation of Methylene Blue Using a Novel Lignin Peroxidase Enzyme Producing Bacteria, Named *Bacillus* sp. React3, as a Promising Candidate for Dye-Contaminated Wastewater Treatment. **Fermentation**, v. 8, n. 5, 19 abr. 2022.

PINHEIRO, Lucas Rafael Santana *et al.* Degradation of Azo Dyes: Bacterial Potential for Bioremediation. **Sustainability**, v. 14, n. 3, p. 1510, 28 jan. 2022.

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; AFFOLTER, C. **Structure Determination of Organic Compounds**. 3th Editio ed. Berlin: Springer, 2000.

PURNOMO, Adi Setyo *et al.* Biodecolorization and biotransformation of methylene blue using mixed cultures of brown-rot fungus *Daedalea dickinsii* and filamentous fungus *Aspergillus oryzae*: identification of metabolites and degradation pathway. **RSC Advances**, v. 14, n. 8, p. 5061–5068, 8 fev. 2024.

QIN, Yiting *et al.* NADH-driven bioreductive degradation of azo dyes: Mechanisms of high NADH production, electron transfer, and microbial responses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 502, p. 140559, jan. 2026.

RAJAEI, Mariyeh *et al.* Chitosan/agarose/graphene oxide nanohydrogel as drug delivery system of 5-fluorouracil in breast cancer therapy. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 82, abr. 2023.

RASHIDI, Niloufar *et al.* Nanoparticles in cancer diagnosis and treatment: Progress, challenges, and opportunities. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 95, maio 2024.

REIS, Adrielle C. *et al.* Chemically crosslinked guar gum hydrogels: An investigation on the water transport and its relationship with hydrocortisone release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 617, p. 121626, abr. 2022.

REIS, Adrielle C. *et al.* Engineered Cyclodextrin-Starch Hydrogels for pH-Triggered Drug Release. **ACS Omega**, v. 10, n. 45, p. 54939–54950, 18 nov. 2025.

REIS, Adriano V. *et al.* Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2023–2029, mar. 2006.

ROWNOK, Mahbub Hasan *et al.* Fabrication of charcoal-nickel (II)-poly(acrylic acid) nanocomposite hydrogels for photodegradation of rhodamine B under direct sunlight irradiation. **Results in Engineering**, v. 16, n. September, dez. 2022.

ROYER, Betina *et al.* Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1213–1222, 2009.

SABOURI, Zahra *et al.* Green-based bio-synthesis of nickel oxide nanoparticles in Arabic gum and examination of their cytotoxicity, photocatalytic and antibacterial effects. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 14, n. 2, p. 404–414, 3 abr. 2021.

SANTOS, Márcio *et al.* TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTAMINADOS COM CORANTES. *In: Open Science Research XIV. [S.l.]*: Editora Científica Digital, 2024. p. 725–745.

SANTOS, V. H. *et al.* Preparation of adsorbents from agro-industrial wastes and their application in the removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from a binary mixture: Evaluation of ionic competition. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 152–164, 1 ago. 2022.

SARUCHI; KUMAR, Vaneet. Effective degradation of rhodamine B and Congo red dyes over biosynthesized silver nanoparticles-imbibed carboxymethyl cellulose hydrogel. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 7, p. 3349–3365, 24 jul. 2020.

SEDEFOGLU, Nazmi. Characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by green synthesis method. **Optik**, v. 288, 1 out. 2023.

SHAH, Luqman Ali *et al.* Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 78–87, 2018.

SHAH, Syed Sikandar *et al.* Deep Removal and Photodegradation of Methylene Blue Dye Using Superabsorbent Polymer Hydrogel Composite with Activated Charcoal and TiO₂ Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 10, n. 25, p. 26441–26457, 1 jul. 2025.

SHAN, Jingxin; JIAO, Weijie. Unveiling the rheological secrets of hydrogels: from lab to clinical translation. **RSC Advances**, v. 16, n. 18, p. 16194–16210, 2026.

SHARMA, Anjali *et al.* Functional Nanostructured Materials in the Cosmetics Industry: A Review. **ChemEngineering**, v. 7, n. 4, p. 66, 21 jul. 2023.

SHARMA, Bhawna *et al.* Titania modified gum tragacanth based hydrogel nanocomposite for water remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, fev. 2021.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7^a Edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMS, Ian M.; FURNEAUX, Richard H. Structure of the exudate gum from *Meryta sinclairii*. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 4, p. 423–431, jun. 2003.

SINGH, Nirbhai *et al.* Zinc oxide-loaded chitosan-graphene oxide hydrogel nanocomposite as a potential catalyst for photocatalytic dye degradation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 308, p. 142424, maio 2025.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1 maio 1948.

SKIBA, Margarita I. *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles in the Presence of Polysaccharide: Optimization and Characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, p. 1–10, 7 jan. 2020.

SLAMA, Houda Ben *et al.* Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, p. 6255, 6 jul. 2021.

SOUSA, V. A. de *et al.* (ORGS.). **Araucária: pesquisa e desenvolvimento do Brasil**. 1^a ed. ed. Brasília, DF: Embrapa: 360p, 2021. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1137523>. Acesso em: 06 de junho de 2025.

STANCIU, Magdalena-Cristina; TEACĂ, Carmen-Alice. Natural Polysaccharide-Based Hydrogels Used for Dye Removal. **Gels**, v. 10, n. 4, p. 243, 2 abr. 2024.

SULTAN, Maha *et al.* Fabrication and evaluation of antimicrobial cellulose/Arabic gum hydrogels as potential drug delivery vehicle. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, p. 125083, jul. 2023.

SULTANA, Kazi Afroza *et al.* Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, 1 jun. 2020.

TEMKIN, M. I. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta physiochim. URSS**, v. 12, p. 327–356, 1940.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, maio 2020.

TKACZYK-WLIZŁO, Angelika; MITROWSKA, Kamila. Occurrence and ecotoxicological risk assessment of pharmacologically active dyes in the environmental water of Poland. **Chemosphere**, v. 313, 1 fev. 2023.

ULLAH, Faheem *et al.* Classification, processing and application of hydrogels: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 57, p. 414–433, dez. 2015.

VIEIRA, Yasmin *et al.* An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents. **Gondwana Research**, v. 110, p. 393–420, out. 2022.

VIJAYAKUMAR, Sekar *et al.* Biopolymer K-carrageenan wrapped ZnO nanoparticles as drug delivery vehicles for anti MRSA therapy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 9–18, 1 fev. 2020.

VISAN, Anita Ioana; NEGUT, Irina. Environmental and Wastewater Treatment Applications of Stimulus-Responsive Hydrogels. **Gels**, v. 11, n. 1, p. 72, 16 jan. 2025.

WU, Kangli *et al.* Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 156, n. January, maio 2022.

XIA, Zhenghao *et al.* Tough and Strong All-Biomass Plastics from Agricultural and Forest Wastes via Constructing an Aggregate of Hydrogen-Bonding Networks. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 24, p. 9153–9162, 19 jun. 2023.

YANG, Lingze *et al.* Adsorption properties of cellulose/guar gum/biochar composite hydrogel for Cu²⁺, Co²⁺ and methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, p. 125021, jul. 2023.

YASSIN, Mohamed Taha *et al.* Synergistic antifungal activity of lepidium sativum ZnO nanoparticles and nystatin against resistant candida species. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 34650, 5 out. 2025.

YU, Ying *et al.* Innovative pH-responsive chitosan hydrogel: A systematic study on VB12 controlled release and multifunctional biological effects via synergistic grafting of cysteine and arginine. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 322, p. 146718, set. 2025.

YUSOF, Nurul Amira Ahmad; ZAIN, Norashikin Mat; PAUZI, Norlin. Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 1132–1136, mar. 2019.

ZAFAR, Muhammad Shajih *et al.* Functional hydrogels—enabling the gateway for sustainable water treatment and harvesting technologies. **Environmental Research**, v. 290, p. 123347, fev. 2026.

ZHANG, Meng *et al.* Adsorption behaviors and mechanisms of porous polyvinyl alcohol/xanthan gum hydrogel for methylene blue and Pb²⁺. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113461, out. 2024.

ZHOU, Rui *et al.* Research progress on the application of hydrogel adsorbent materials in wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 216, p. 1–24, 1 abr. 2025.