

Preparação e caracterização de aerogéis de celulose e amido

Laiane Carvalho dos Santos¹, Larissa Andreani Carvalho², Simone Monteiro e Silva³, Leonardo Fonseca Valadares⁴

Resumo

Aerogéis são materiais sólidos com alta área de superfície específica, alta porosidade e baixíssima densidade. Em razão dessas e outras propriedades, os aerogéis encontram aplicações diversas, como liberação controlada de compostos ativos, processos de sorção e isolamento térmico, dentre outras. Quando feitos a partir de materiais de origem biológica, como polissacarídeos, são denominados bioaerogéis. Neste trabalho, aerogéis puros e compósitos foram produzidos a partir de amido de batata e celulose de algodão microfibrilada. Os aerogéis foram caracterizados quanto à morfologia e microestrutura, além da cristalinidade e interação entre os biopolímeros.

Termos para indexação: bioaerogéis, celulose microfibrilada, algodão, compósito, liofilização.

Introdução

Os aerogéis são uma nova classe de materiais sólidos porosos, obtidos a partir da secagem de um gel e produzidos principalmente à base de materiais inorgânicos. Com o crescente interesse por materiais mais sustentáveis, uma nova classe de aerogéis tem ganhado atenção: os bioaerogéis, aerogéis produzidos a partir de materiais renováveis dentre os quais estão os biopolímeros, como amido, celulose, alginato e pectina. As características inerentes desse material, como alta porosidade, alta área de superfície específica e baixa densidade, proporcionam um vasto campo de aplicação que inclui desde processos de sorção até isolamento térmico.

A celulose e o amido são polissacarídeos abundantes. A celulose possui alta resistência mecânica, enquanto o amido possui a propriedade de formação de gel quando aquecido em meio aquoso, sendo um dos materiais mais versáteis para aplicações em diferentes áreas, como engenharia de materiais, área médica e alimentícia, dentre outras.

Neste trabalho, aerogéis de celulose de algodão e amido de batata, puros e compósitos, foram produzidos e caracterizados. A celulose de algodão foi produzida em meio aquoso por processamento mecânico, e a solução de amido foi obtida por gelatinização. Os compósitos foram produzidos a partir da mistura da dispersão aquosa de celulose com a solução de amido. Os aerogéis foram obtidos pelo congelamento e pela posterior liofilização.

Materiais e métodos

Os materiais utilizados neste trabalho foram basicamente algodão hidrófilo comercial puro, da marca Farol, e amido de batata (Sigma Aldrich, S2004).

¹ Engenheira química, mestranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, laiane.santos@colaborador.embrapa.br

² Química, doutora em Química, Analista da Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br

³ Engenheira de alimentos, doutora em Engenharia de Alimentos, professora da Universidade de Brasília, simonems@unb.br

⁴ Químico, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, leonardo.valadares@embrapa.br

Inicialmente, prepararam-se os materiais precursores do aerogel: a celulose microfibrilada e o amido gelatinizado. Uma dispersão aquosa de celulose aproximadamente 0,25% (m/m) foi produzida cisalhando o algodão em liquidificador (Britânia, BLQ1280, 1150W) com um filtro acoplado. Depois de todo o algodão ter sido disperso, o cisalhamento da celulose prosseguiu em homogeneizador ultraturrax (IKA, T25 D S32) em 10 ciclos de 5 min na velocidade de 20.000 rpm. O amido gelatinizado foi produzido misturando amido de batata solúvel em água destilada na proporção de 4% (m/m). Antes de aquecer, o amido foi dispersado manualmente com uma espátula. Por último, a mistura foi mantida a 70 °C com agitação constante em banho maria por 30 minutos.

Os aerogéis foram produzidos com as seguintes composições de celulose/amido: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 e 0/100. Para formar os compósitos, os dois polímeros foram misturados naquelas proporções com o auxílio do ultraturrax na velocidade de 15.000 rpm por 1 minuto, para homogeneizar a mistura. Em seguida, os hidrogéis foram adicionados em placas de Petri e tubos Falcon para moldagem na forma de monólitos, e congelados em freezer -18 °C por 24 horas e por mais 4 horas no freezer a -80 °C. Por fim, o material foi seco em liofilizador (LIOTOP, K120) por 96 horas (Figura 1).



Figura 1. Etapas da preparação dos aerogéis de celulose e amido.

Os aerogéis foram caracterizados quanto à densidade aparente (ρ_a), à porosidade (P) e ao encolhimento volumétrico (EV), de acordo com as seguintes equações:

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$EV = \frac{V_h - V}{V_h} \quad (2)$$

$$P = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \Rightarrow P = 1 - \rho_a \times \left(\frac{w_{celulose}}{\rho_{celulose}} - \frac{w_{amido}}{\rho_{amido}} \right) \quad (3)$$

Em que m é a massa e V é o volume do aerogel, V_h é o volume do hidrogel, $w_{celulose}$ e w_{amido} são a fração mássica da celulose e do amido no aerogel, respectivamente, $\rho_{celulose}$ é a densidade da celulose e ρ_{amido} é a densidade do amido. De acordo com a literatura, a densidade da celulose da fibra de algodão é 1,50 g/cm (Cheng et al., 2017) e a densidade do amido de batata é igual a 0,76 g/cm

(Stasiak et al., 2013). A morfologia dos aerogéis foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 7001F). A cristalinidade foi avaliada por meio de difratometria de raios X (Bruker, D8 FOCUS). A interação entre os biopolímeros foi avaliada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Shimadzu, Affinity-1).

Resultados e discussão

Os valores de densidade aparente, porosidade e encolhimento volumétrico dos aerogéis puros e compósitos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Densidade aparente (ρ_a), porosidade (P) e encolhimento volumétrico (EV) dos aerogéis.

Composição Celulose/Amido	ρ_a (g.cm ⁻³)	P (%)	EV (%)
100/0	0,004 ± 0,001	99,7 ± 0,1	35,5 ± 7,6
80/20	0,012 ± 0,004	99,1 ± 0,3	33,0 ± 3,2
50/50	0,029 ± 0,000	97,2 ± 0,0	29,5 ± 1,2
20/80	0,046 ± 0,003	94,6 ± 0,4	36,8 ± 1,1
0/100	0,058 ± 0,007	92,3 ± 0,9	34,3 ± 1,2

A densidade aparente dos aerogéis ficou na faixa de 0,004 g/cm³ e 0,058 g/cm³, e a porosidade ficou entre 92,3% e 99,7%. As densidades dos aerogéis, mesmo para o amido puro, são bem menores do que as reportadas para outros materiais porosos, como o poliestireno expandido (isopor), que é aproximadamente 0,1 g/cm³ (Arboleda et al., 2013). Na produção de aerogéis também é comum observar uma diminuição no volume após a liofilização. Isso se deve a fatores como a remoção do solvente (água), a composição e o grau de gelificação do material precursor. O encolhimento volumétrico de todos os aerogéis foi relativamente próximo, não apresentando relação com a densidade aparente do aerogel, variando de 29,5% a 36,8%. Os valores obtidos são menores do que os relatados no trabalho de Dogenski et al. (2020) para amido de milho e celulose microcristalina, utilizando secagem supercrítica com CO₂ (39%–48%), e também no trabalho de Luo et al. (2019) com esses mesmos materiais utilizando liofilização (35,9%–44,5%).

Imagens obtidas no estereomicroscópio são mostradas na Figura 2 e apresentam as diferenças das estruturas porosas para os cinco aerogéis em baixa magnificação. A aparência dos aerogéis apresenta diferença considerável entre seus extremos de composição. É possível ver que a estrutura porosa diminui com a adição de amido, de modo que o aerogel se torna mais denso e compacto. Analogamente, o aerogel de celulose puro é visto como uma esponja, enquanto o aerogel de amido puro assemelha-se a um isopor.

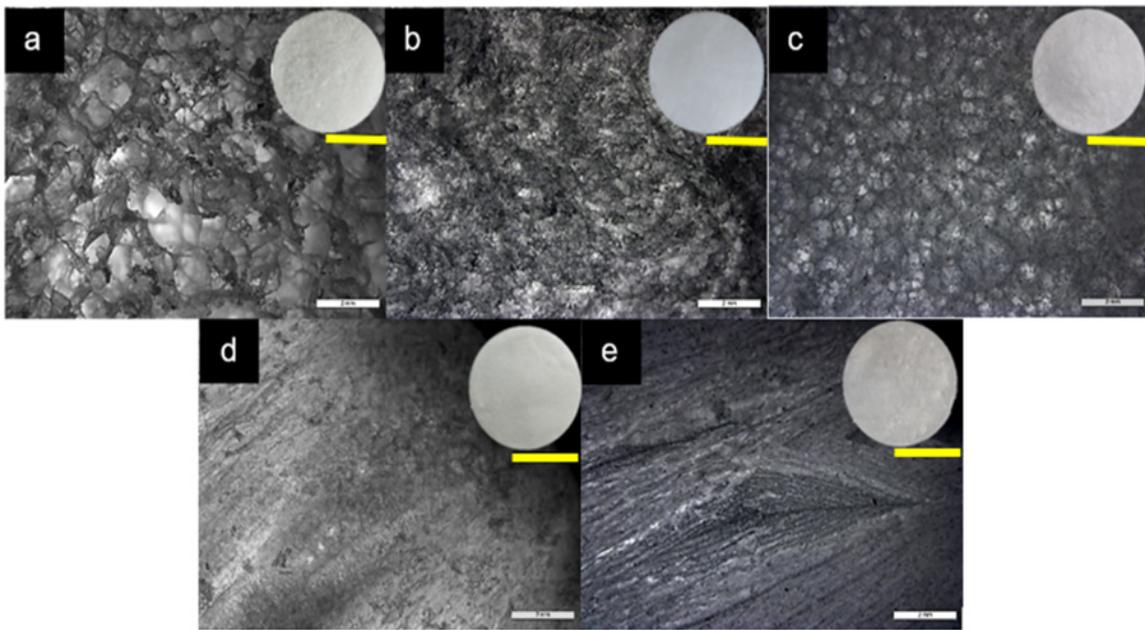


Figura 2. Imagens da superfície dos aerogéis obtidas por estereomicroscopia (fundo) e fotografias (canto superior direito): a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 20/80, e) 0/100. As barras amarelas correspondem a 25 mm e as barras brancas correspondem a 2 mm de comprimento.

A Figura 3 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis onde é possível observar que o aerogel de celulose pura (Figura 3a) apresenta a forma de uma rede tridimensional, análoga a uma teia de aranha, que é resultado da formação dos cristais de gelo durante a fase de congelamento e a adesão das fibras celulósicas por ação das forças capilares durante a liofilização.

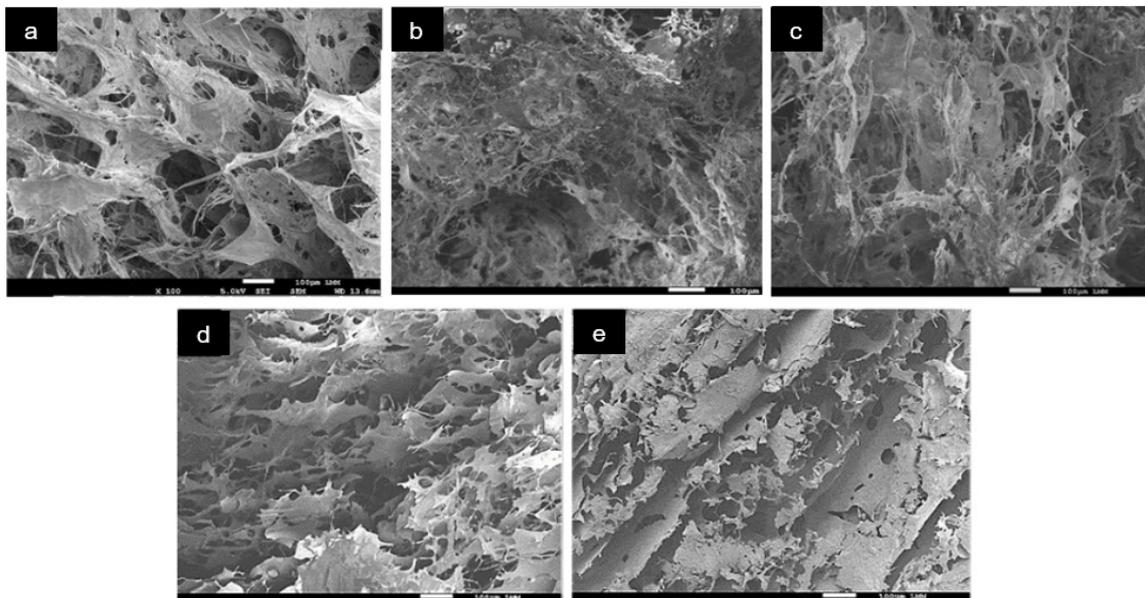


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos aerogéis de celulose/amido: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 20/80, e) 0/100.

Nos aerogéis com concentrações baixa e intermediária de amido (Figura 3b, 3c), observam-se as microfibras embutidas dentro de uma matriz de amido. Por outro lado, com uma concentração maior de amido (Figura 3d, 3e), verificam-se estruturas mais compactas e densas, em formato de

folhas, que são geralmente atribuídas ao crescimento lento de cristais de água que comprimem a rede do gel em agregados planares (Baudron et al., 2019).

A Figura 4 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) dos aerogéis, e algumas diferenças com respeito à cristalinidade são observadas. Como esperado, o material de celulose pura apresenta picos de difração referentes à presença de estrutura cristalina em $2\theta \approx 22,9^\circ$ decorrente do plano cristalino (200), e os picos sobrepostos e 110 ($14,8^\circ$ e $16,7^\circ$, respectivamente), característicos do polimorfo I da celulose (Nindiyasari et al., 2015). Verifica-se que esses picos diminuem com a adição de amido, não sendo observados na amostra 0/100, o que indica que o amido nos aerogéis é amorfo, por causa do processo de gelatinização e da posterior secagem dele.

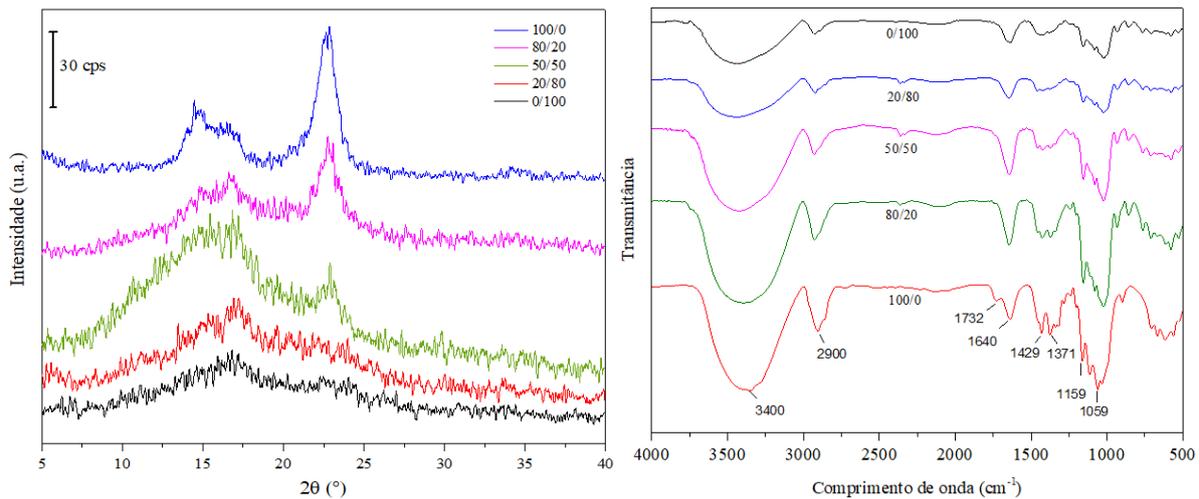


Figura 4. Difração de raios X (DRX) (esquerda) e espectros de FTIR (direita) dos aerogéis.

Como pode ser observado na Figura 4, os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos aerogéis se assemelham bastante, apresentando variações sutis na região do *fingerprint* (1.640 cm^{-1} – 700 cm^{-1}). Bandas características foram detectadas a 3.400 cm^{-1} , 2.900 cm^{-1} , 1.640 cm^{-1} , 1.429 cm^{-1} – 1.371 cm^{-1} , 1.159 cm^{-1} – 1.059 cm^{-1} , as quais representam, respectivamente, estiramento O–H, estiramento C–H, água fortemente absorvida, estiramento éster C–O e estiramento C–O de grupos funcionais álcool (Hivechi et al., 2020). Um pico em 1.732 cm^{-1} foi observado apenas para o espectro de celulose pura, o qual é atribuído à vibração de C=O do grupo carboxila. As bandas menos intensas, observadas em 2.400 cm^{-1} , são atribuídas a adsorção de CO_2 gasoso na superfície do material (Silverstein et al., 2006). A diminuição na intensidade dos picos dos aerogéis contendo amido em relação ao espectro de celulose pura pode ser explicada pelo recobrimento das fibras pela matriz de amido.

Conclusão

Neste trabalho, aerogéis com baixa densidade e alta porosidade foram sintetizados a partir de celulose e amido por meio da técnica de liofilização. Imagens de MEV e de estereomicroscópio mostraram uma estrutura tridimensional interconectada para aerogéis com maiores teores de celulose e estruturas densificadas para os aerogéis de amido, enquanto análises de DRX mostraram uma diminuição na cristalinidade com a adição de amido, indicando que o amido nos aerogéis é amorfo. Ademais, espectros de FTIR mostraram que não houve interação química significativa entre os biopolímeros, apenas uma redução na intensidade dos picos dos aerogéis contendo amido em relação aos de celulose pura, provavelmente em razão do recobrimento das fibras pela matriz de amido. Verificou-se que a celulose proporciona maior porosidade enquanto o amido proporciona maior

densidade. Dessa forma, esse material encontra aplicações que variam desde processos de sorção e liberação controlada de compostos bioativos até aplicações como embalagens de alimentos, isolamento térmico, dentre outros.

Referências bibliográficas

- ARBOLEDA, J. C.; HUGHES, M.; LUCIA, L. A.; LAINE, J.; EKMAN, K.; ROJAS, O. J. Soy protein–nanocellulose composite aerogels. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2417-2426, 2013.
- BAUDRON, V.; GURIKOV, P. I.; SMIRNOVA, I.; WHITEHOUSE, S. Porous starch materials via supercritical: and freeze-drying. **Gels**, v. 5, n. 1, 2019. 12.
- CHENG, H.; GU, B.; PENNEFATHER, M. P.; NGUYEN, T. X.; PHAN-THIEN, N. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. **Materials & Design**, v. 130, p. 452-458, 2017.
- DOGENSKI, M.; NAVARRO-DÍAZ, H. J.; DE OLIVEIRA, J. V.; FERREIRA, S. R. S. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. **Food Hydrocolloids**, v. 108, 2020. Article 106033.
- HIVECHI, A.; BAHRAMI, S. H.; SIEGEL, R. A.; MILAN, P. B.; AMOUPOUR, M. In vitro and in vivo studies of biaxially electrospun poly(caprolactone)/gelatin nanofibers, reinforced with cellulose nanocrystals, for wound healing applications. **Cellulose**, v. 27, n. 9, p. 5179-5196, 2020.
- LUO, Qi; HUANG, X.; GAO, F.; LI, D.; WU, M. Preparation and characterization of high amylose corn starch–microcrystalline cellulose aerogel with high absorption. **Materials**, v. 12, n. 9, 2019. 1420.
- NINDIYASARI, F.; GRIESSHABER, E.; ZIMMERMANN, T.; MANIAN, A. P.; RANDOW, C.; ZEHBE, R.; FERNANDEZ-DIAZ, L.; ZIEGLER, A.; FLECK, C.; SCHMAHL, W. W. Characterization and mechanical properties investigation of the cellulose/gypsum composite. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 5, p. 657-672, 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- STASIAK, M.; MOLENDNA, M.; OPALIŃSKI, I.; BŁASZCZAK, W. Mechanical properties of native maize, wheat, and potato starches. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 31, n. 4, p. 347-354, 2013.