



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Laiane Carvalho dos Santos

Preparação de oleogéis via absorção de óleo em moldes de aerogéis de celulose e amido

Goiânia
2024

Laiane Carvalho dos Santos

Preparação de oleogéis via absorção de óleo em moldes de aerogéis de celulose e amido

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Simone Monteiro e Silva

Coorientador: Dr. Leonardo Fonseca Valadares

Goiânia

2024

Laiane Carvalho dos Santos

Preparação de oleogéis a partir da absorção de óleo em moldes de aerogéis de celulose e amido

O presente trabalho em nível de Defesa de Mestrado será avaliado, em 20 de junho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva

Universidade de Brasília – UnB

(membro efetivo)

Prof. Dr. Rafael Macedo Dias

Universidade Federal de Goiás – UFG

(membro efetivo)

Prof.a Dr.a. Fernanda Ferreira Freitas

Universidade Federal de Goiás – UFG

(membro suplente)

Dr.a. Eriylene Silva de Almeida

Universidade Federal de Brasília – UnB

(membro suplente)

Goiânia, 2024

AGRADECIMENTOS

A Deus! Por sempre abrir e guiar o caminho, mesmo quando tudo parecia difícil ou impossível.

À minha família, por ser a minha base e apoiar em todos os momentos.

À minha orientadora Dra. Simone Monteiro e Silva por toda atenção, paciência e incentivos nesses últimos anos em seu grupo de pesquisa.

Ao meu coorientador Dr. Leonardo Valadares por me receber na Embrapa Agroenergia e compartilhar seu vasto conhecimento, especialmente em técnicas de microscopia.

À Universidade Federal de Goiás (UFG) e a professora Dra. Fernanda Freitas pelo suporte e por viabilizar a realização deste mestrado.

À Embrapa Agroenergia e seus colaboradores por todo o suporte e estrutura para realização deste trabalho.

Ao laboratório Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília por realizar as análises de DRX.

Ao Grupo de Automação e Controle (GRACO) da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília (UnB) pela realização das análises de BET.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

RESUMO

A estruturação de óleo pelo método da oleogelação tornou-se uma alternativa promissora para a substituição de gorduras trans e saturadas em alimentos, com a produção dos chamados oleogéis. Os oleogéis são sistemas compostos por uma base lipídica constituída por óleo estruturado por uma rede tridimensional de agentes estruturantes. Estes sistemas podem ser preparados a partir de vários métodos, com destaque para a sorção de óleo por materiais sólidos porosos, como espumas e aerogéis. Os aerogéis são materiais sólidos com alta área superficial específica, alta porosidade e densidade muito baixa, o que é adequado para sorção e estruturação de óleo. Esses materiais porosos são geralmente produzidos a partir de biopolímeros naturais, recebendo o nome de bioaerogéis. Tendo isso em vista, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar aerogéis puros e compósitos de celulose microfibrilada (MFC) e amido de batata preparados por liofilização bem como os oleogéis obtidos indiretamente por eles via absorção de óleo, utilizando óleo de soja como base lipídica. Para tanto, uma dispersão de celulose foi obtida por fibrilação mecânica combinando liquidificador e dispersor de bancada e uma solução de amido foi preparada por gelatinização a 70 °C em banho maria. Tanto as propriedades dos aerogéis como dos oleogéis formados mostraram-se dependentes do teor de sólidos e do biopolímero utilizado. O aumento da concentração de amido aumenta a densidade, reduz a porosidade e área superficial do aerogel como consequência do maior teor de sólidos nas dispersões aquosas. Os aerogéis liofilizados, tanto os puros quanto os compósitos, apresentaram estruturas macroporosas. Os compósitos exibiram morfologia de conglutinados e agregados planares, além de propriedades mecânicas superiores aos biopolímeros puros. Isso incluiu um aumento no módulo de elasticidade e na plasticidade, bem como uma maior estabilidade térmica. O aerogel de celulose pura apresentou a maior capacidade de absorção de óleo, com 179,42 g/g. Embora a adição de amido tenha reduzido a capacidade de absorção dos compósitos, eles ainda mostraram excelentes resultados, com capacidades de absorção variando de 18,95 a 55,59 g/g e uma capacidade de retenção de óleo de até 81,54%. Estes resultados indicam que aerogéis de celulose e amido podem ser usados para estruturar óleo. A combinação desses biopolímeros afeta a macroporosidade dos aerogéis e sua performance na estruturação de óleo, mostrando potencial tanto para aplicações alimentares quanto não alimentares, tais como formulações cosméticas e farmacêuticas e proteção ambiental.

Palavras-chave: Bio-aerogéis, Celulose Microfibrilada, Algodão, Compósito, Liofilização.

ABSTRACT

The structuring of oil by the oleogelation method has become a promising alternative for the replacement of trans and saturated fats in food, with the production of the so-called oleogels. Oleogels are systems composed of a lipid base consisting of oil structured by a three-dimensional network of structuring agents. These systems can be prepared using various methods, with an emphasis on oil sorption by porous solid materials, such as foams and aerogels. Aerogels are solid materials with high specific surface area, high porosity, and very low density, which are suitable for oil sorption and structuring. These porous materials are usually produced from natural biopolymers, receiving the name bioaerogels. The objective of this work was to prepare and characterize pure aerogels and composites of microfibrillated cellulose (MFC) and potato starch prepared by lyophilization, as well as the oleogels obtained indirectly from them via oil absorption, using soybean oil as the lipid base. For this purpose, a cellulose dispersion was obtained through mechanical fibrillation using a blender and a benchtop disperser, while a starch solution was prepared by gelatinization at 70 °C in a water bath. The properties of both the aerogels and the resulting oleogels were dependent on the solids content and the type of biopolymer used. The increase in starch concentration increases the density, reduces the porosity and surface area of the aerogel as a consequence of the higher solids content in the aqueous dispersions. The pure and composites lyophilized aerogels showed macroporous structures and the composites showed conglomerate morphology and planar aggregates, but superior mechanical properties to pure biopolymers, with improvement in modulus of elasticity and plasticity, as well as greater thermal stability. The highest oil absorption capacity was observed for pure cellulose aerogel (179.42 g/g). Although the addition of starch reduced the absorption capacity of the composites, they showed excellent absorption capacities, ranging from 18.95 to 55.59 g/g and an oil holding capacity of up to 81.54%. These results indicate that cellulose and starch aerogels can be used to structure oil. The combination of these biopolymers affects the macroporosity of aerogels and their performance in oil structuring, showing potential for both food and non-food applications, such as cosmetic and pharmaceutical formulations and environmental protection.

Keywords: Bio-aerogels, Microfibrillated Cellulose, Cotton, Composite, Freeze Drying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático mostrando as diferentes estratégias envolvidas na formação de oleogel pela via indireta.....	22
Figura 2 - Estrutura molecular da celulose, formada por unidades repetitivas de celobiose.	25
Figura 3 – Ilustração das ligações intramolecular (---) e intermolecular (---) na estrutura da celulose.	25
Figura 4. Fotografia de um campo de algodão em fase de colheita.	30
Figura 5. Estrutura molecular dos principais constituintes do amido: a) amilopectina e b) amilose.....	32
Figura 6. Esquema geral da produção de aerogel.....	35
Figura 7. Métodos de secagem para formação de aerogéis. (a) secagem ao ar; (b) liofilização; (c) secagem supercrítica	37
Figura 8. Exemplo de curva tensão vs deformação de aerogéis.	41
Figura 9. Módulo de Young (E) em função da densidade de aerogéis e espumas de NFC.	42
Figura 10. a) Curva TG do oxalato de cálcio com as temperaturas de início (Ti) e fim (b) Ilustração esquemática das temperaturas de transição T_o (temperatura inicial ou <i>onset</i>), T_p (temperatura de pico) e T_f (temperatura final).....	43
Figura 11 - Esquema do processo mecânico de produção de celulose microfibrilada. ..	48
Figura 12 – a) suspensão de celulose após desfibrilação com dispersor e (b) no dia seguinte a desfibrilação.	49
Figura 13 - Imagens obtidas da microscopia eletrônica de transmissão da suspensão de celulose microfibrilada obtida por cisalhamento.....	57
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura dos aerogéis S0C100 (a,b) S50C50 (c,d) S100C0 (e,f).	58
Figura 15 - Padrões de difração de raios X (DRX) obtidos para os aerogéis puros e compósitos.....	60
Figura 16 - Espectros de FTIR dos aerogéis de celulose e amido puros e compósitos. .	61
Figura 17. Propriedades mecânicas dos aerogéis puros e compósitos: a) curva tensão vs deformação e b) módulo de Young (E) em função da densidade (ρ) dos aerogéis	62

Figura 18. Análise termogravimétrica de aerogéis de celulose pura (S0C100), amido puro (S100C0) e compósitos (S20C80, S50C50 e S80C20). (a) curvas TGA e b) curvas DTG.	65
Figura 19. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresentando as curvas de aerogéis de celulose pura (S0C100), amido puro (S100C0) e compósitos (S20C80, S50C50 e S80C20).	67
Figura 20. Fotografias digitais dos a) aerogéis antes da absorção e b) aerogéis após a absorção (oleogéis).	68
Figura 21. Curvas tensão vs deformação obtidas do ensaio de compressão dos oleogéis.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de processo e propriedades físico-químicas de alguns aerogéis de celulose e amido reportados na literatura.	38
Tabela 2 – Propriedades texturais dos aerogéis puros e compósitos de celulose e amido.	55
Tabela 3. Comportamento compressivo dos aerogéis puros e compósitos em relação à resistência à compressão, módulo de elasticidade, tensão de escoamento e firmeza.	63
Tabela 4. Eventos térmicos obtidos da DTG e do DSC para os aerogéis puros e compósitos.	66
Tabela 5. Capacidade de absorção e retenção de óleo e firmeza dos oleogéis.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

BNC – nanocelulose bacteriana

CNC – celulose nanocristalina

CMC – carboximetilcelulose

CNF – celulose nanofibrilada

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria Diferencial

EC – etilcelulose

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GRAS – Geralmente Reconhecido Como Seguro

HPMC – hidroxil-propil-metilcelulose

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MC – metilcelulose

MCC – celulose microcristalina

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFC – celulose microfibrilada

sc-CO₂ – Dióxido de Carbono Supercrítico

sol-gel – solução e gel

TAG – Triacilglicerol

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEOS	16
3.2 OLEOGÉIS	17
3.2.1 Agentes estruturantes	18
3.2.2 Métodos de produção	21
3.3 AEROGÉIS	23
3.3.1 Definição, propriedades e classificação	23
3.3.2 Matérias-primas	24
3.3.3 Processo de produção	34
3.4 PROPRIEDADES DE AEROGÉIS E OLEOGÉIS E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO	37
3.4.1 Propriedades de textura de aerogéis	40
3.4.2 Propriedades mecânicas	41
3.4.3 Propriedades térmicas de aerogéis	42
3.4.4 Cristalinidade e composição química de aerogéis	44
3.4.5 Capacidade de absorção de aerogéis, retenção de óleo e dureza de oleogéis	44
3.5 AEROGÉIS DE CELULOSE E AMIDO PARA FORMAR OLEOGÉIS	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 MATERIAL	47
4.2 METODOLOGIA	47
4.2.1 Preparação dos aerogéis e oleogéis	47
4.2.2 Caracterizações dos materiais	50
4.2.3 Análise estatística	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 PROPRIEDADES DE TEXTURA DOS AEROGÉIS	55
5.2 MORFOLOGIA INTERNA DOS AEROGÉIS	56

5.3 CRISTALINIDADE DOS AEROGÉIS	59
5.4 INTERAÇÃO QUÍMICA ENTRE OS BIOPOLÍMEROS	60
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AEROGÉIS	62
5.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS AEROGÉIS	65
5.7 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO E RETENÇÃO DE ÓLEO E FIRMEZA DOS OLEOGÉIS.....	67
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras atuam em muitas funções essenciais ao organismo humano como fornecimento de energia e ácidos graxos (BASCUAS *et al.*, 2021). Eles também contribuem para a funcionalidade dos alimentos como textura, vida útil e sabor (PARMAR *et al.*, 2022). Porém, para se obter determinados atributos funcionais, a indústria desenvolveu métodos de modificações desses produtos, tais como a hidrogenação, interesterificação e fracionamento, os quais estão associados a um alto teor de gorduras saturadas e *trans*, relacionadas ao aumento do risco de doenças cardiovasculares, diabetes e câncer (BASCUAS *et al.*, 2021; MATHESON *et al.*, 2018). Com isso, devido as novas regulações da saúde, a indústria alimentícia passou a ser redirecionada no sentido de substituir tais gorduras e produzir substitutos mais saudáveis, ao mesmo tempo em que mantem a percepção dos consumidores (MARTINS *et al.*, 2018).

A oleogelação é particularmente uma técnica que tem revelado potencial para estruturação de gorduras, transformando óleo líquido comestível em um gel sólido usando agentes estruturantes, formando os chamados oleogéis. Os oleogéis são definidos como sistemas semissólidos resultantes do aprisionamento de óleo líquido em uma rede tridimensional, sem modificar as características químicas do óleo (MANZOCCO *et al.*, 2017). Normalmente, os oleogéis são induzidos por agentes estruturantes ou oleogeladores que podem ser de baixo peso molecular, como cera, lecitina, ésteres e ceramidas, e de alto peso molecular, como proteínas e polissacarídeos (LI, *et al.*, 2022). Os oleogéis combinam o perfil nutricional de óleos líquidos e a funcionalidade de gorduras solidificadas sem usar altos níveis de ácidos graxos saturados (JABERI *et al.*, 2020; PARMAR *et al.*, 2022). Além da nutrição alimentar, esses materiais têm sido estudados em vários processos como entrega de compostos ativos e tratamento de óleo (ABDULLAH *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2019).

Diversas técnicas e/ou combinações delas podem ser utilizadas para promover a oleogelação, sempre influenciadas pelo tipo de estruturante utilizado no processo. Essas técnicas são, geralmente, divididas em dispersão direta e métodos indiretos, tais como emulsão, troca de solventes e materiais sólidos porosos, como espumas e aerogéis (KAVYA *et al.*, 2022).

Aerogéis são materiais sólidos produzidos por secagem supercrítica de CO₂ ou por liofilização apresentando características como alta porosidade e baixa densidade, propícias para absorção de óleo. Entre as várias fontes, os aerogéis de polissacarídeo (por exemplo, celulose, quitosana, alginato, amido, ágar etc) têm recebido maior atenção (SOORBAGHI *et al.*, 2019). Nesse sentido, a celulose e o amido são os biopolímeros mais abundantes. A celulose possui propriedades de flexão e resistência mecânica que permitem que ela seja utilizada em uma

variedade de aplicações. Nos últimos anos, esse biopolímero tem sido pesquisado para a produção de oleogéis, sendo que a maioria das pesquisas se concentram nos seus derivados como a etilcelulose e também na sua forma microcristalina. Entretanto, as nano/microfibras de celulose provaram ser um poderoso espessante natural além de conferir excelente comportamento viscoelástico (FOSTER *et al.*, 2018).

O amido é outro polissacarídeo de baixa toxicidade, não alergênico e tem a propriedade de dissolver-se quando aquecido em meio aquoso, o que o torna um material versátil e promissor no desenvolvimento de novos produtos como os aerogéis. Entretanto, os aerogéis de amido são em geral fracos e quebradiços, devido à baixa flexibilidade. Nesse caso, essas desvantagens podem ser dirimidas com a incorporação de nanoestruturas de celulose, as quais atuam como reforço para o amido (AGO; FERRER; ROJAS, 2016). Portanto, embora o estudo sobre aerogéis compósitos de celulose e amido seja incipiente, alguns trabalhos sugerem que a produção de aerogéis a partir da mistura destes dois biopolímeros pode modular as propriedades do material final.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de aerogéis à base de amido e celulose microfibrilada (MFC) e de oleogéis produzidos por eles indiretamente a partir da absorção de óleo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir oleogéis a partir da absorção de óleo vegetal em aerogéis de celulose e amido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Mais especificamente, para garantir o alcance do objetivo geral, busca-se:

- Produzir micro e nanoestruturas de celulose de algodão por método mecânico a partir do uso combinado de equipamentos de homogeneização (liquidificador e dispersor de bancada);
- Produzir aerogéis de celulose microfibrilada (MFC) de algodão, amido de batata e suas misturas por liofilização das respectivas dispersões aquosas;
- Caracterizar os aerogéis quanto a cristalinidade, interação química, propriedades mecânicas e térmicas;
- Verificar a influência das proporções de celulose e amido nas características físicas e químicas dos aerogéis e oleogéis;
- Avaliar a capacidade dos aerogéis de formarem oleogéis a partir da capacidade de absorção e retenção de óleo e firmeza dos oleogéis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEOS

Óleos e gorduras são lipídios compostos por uma combinação complexa de triacilgliceróis (TAGs), os quais são formados por três moléculas de ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol. Naturalmente, as gorduras sólidas são estruturadas devido a presença de ácidos graxos saturados (SATO, 2018). A maioria dos óleos vegetais (ricos em ácidos graxos insaturados) em seu estado natural tem aplicações limitadas devido à sua composição química específica e seu baixo ponto de fusão. Para ampliar sua utilização, os óleos vegetais são modificados quimicamente, pela hidrogenação ou interesterificação, ou fisicamente pelo fracionamento (MATHESON *et al.*, 2018). Nesse sentido, lipídios podem ser reestruturados ou modificados para alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol, a fim de obter alguma propriedade desejável, como a melhoria da estabilidade, textura e funcionalidade em diferentes aplicações (DA SILVA; GIOIELLI, 2006).

No entanto, os métodos de hidrogenação e interesterificação produzem ácidos graxos saturados e *trans* que têm efeitos adversos graves sobre doença cardíaca coronariana, perfis de lipoproteínas sanguíneas, diabetes e câncer (PEHLIVANOĞLU *et al.*, 2018). Além disso, o fracionamento utiliza majoritariamente o óleo de palma e suas frações sólidas com alto teor de ácidos graxos saturados (GENGATHARAN *et al.*, 2023). Nessa toada, pesquisadores e especialistas de diversas áreas passaram a investigar maneiras de produção barata e saudável de gorduras sólidas com óleo vegetal, em detrimento do uso de ácidos graxos *trans* e saturados, o que é bastante desafiador, pois eles são responsáveis por fornecerem a estrutura elástica, textura e aspectos sensoriais necessárias aos produtos (PATEL; DEWETTINCK, 2016).

Nos últimos anos, a oleogelação ganhou popularidade como uma abordagem alternativa à estruturação tradicional de óleos, onde a funcionalidade fornecida por gorduras saturadas (isto é, texturização, ligação de óleo, características reológicas, propriedades estabilizantes etc) pode ser replicada por componentes não gordurosos usados como agentes estruturantes, formando os chamados oleogéis (PATEL, 2017). Em essência, a estruturação de óleos vegetais líquidos pode ser obtida por de diferentes rotas: partículas cristalinas, redes auto-montadas, redes poliméricas e emulsões ou espumas (FLÖTER *et al.*, 2021).

Portanto, os oleogéis são sistemas constituídos por óleo estruturado por uma rede tridimensional de agentes estruturantes e suas propriedades são semelhantes às gorduras sólidas. Com isso, a oleogelação é considerada um método seguro e pode ser efetuado usando

diferentes técnicas, o que amplia seu potencial para estruturação de óleos para diversas aplicações não apenas na área alimentícia, mas também não alimentícia.

3.2 OLEOGÉIS

Por definição, oleogéis são uma subclasse de estruturas coloidais chamadas organogéis e são definidos como um sistema de gel onde uma fase líquida contínua de óleo é imobilizada em uma rede de moléculas de um agente estruturante ou oleogelador, ou uma combinação destes que emaranha-se aleatoriamente em estruturas semelhantes a fibras ou placas (FASOLIN *et al.*, 2018; PATEL, 2017).

A técnica de oleogelação, através da qual o óleo líquido é aprisionado em uma rede tridimensional, tem sido sugerida como um processo alternativo para transformar óleos líquidos insaturados em uma estrutura de gel imitando gorduras sólidas. A interação entre os agentes estruturantes e os óleos podem ser de natureza química ou física, por meio de ligações covalentes, forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals (MANZOOR *et al.*, 2022). A possibilidade de gelificar uma quantidade significativa ($\geq 90\%$ em peso) de óleo líquido a uma fração mássica relativamente menor das moléculas do gelador (tão baixa quanto 0,5% em peso em alguns casos), torna a oleogelação um meio eficiente para estruturar óleos com propriedades apropriadas para diversas aplicações (PATEL; DEWETTINCK, 2016).

O principal desafio no campo dos oleogéis é encontrar geladores que funcionem em baixas concentrações, baratos e prontamente disponíveis e que, no caso de oleogéis comestíveis, atendam aos pré-requisitos regulatórios para serem usados em produtos alimentícios (ALAVI; CIFTCI, 2023). As propriedades elásticas das gorduras são importantes na produção de textura, espalhabilidade, vida útil e aspectos sensoriais, que são obtidos a partir de redes de cristais de gorduras principalmente *trans* e saturadas (HWANG, 2020). Nesse sentido, os oleogéis podem apresentar as propriedades típicas das gorduras, isto é, plasticidade ou maleabilidade. Em engenharia, a plasticidade é definida como a capacidade de um material ser deformado repetidamente sem ruptura pela ação de uma força, e permanecer deformado após a remoção da força (PATEL, 2017).

Diversas variáveis podem influenciar o processo de estruturação de óleo, afetando a morfologia dos agregados e repercutindo nas propriedades físicas como, por exemplo, a viscosidade e elasticidade. Algumas dessas variáveis são: a polaridade do óleo, quantidade e

tipo dos agentes estruturantes e as condições de processo (temperatura, agitação, cisalhamento) (GENGATHARAN *et al.*, 2023). Geralmente uma pequena quantidade de estruturantes interagindo com a fase oleosa contínua é suficiente para formação de uma rede.

Os oleogéis são usualmente caracterizados pela firmeza, teor de óleo, capacidade de retenção de óleo e reologia. A firmeza geralmente é medida em testes de compressão ou penetração e é tomada como a força máxima necessária para comprimir a amostra por uma certa distância (MANZOCCO *et al.*, 2017). Segundo Plazzotta *et al.* (2019), oleogéis com firmeza muito alta possuem aplicações alimentares limitadas. A capacidade de retenção de óleo é avaliada ao centrifugar amostras de oleogel, e calculada como a razão percentual entre o peso de óleo retido no oleogel após centrifugação e a massa total de óleo na amostra (MANZOCCO *et al.*, 2017). A reologia é uma ciência que estuda a deformação e o escoamento dos materiais. No caso de materiais semissólidos como os oleogéis, a propriedade reológica de interesse nesses casos é a viscoelasticidade (FASOLIN *et al.*, 2018), o que significa que eles exibem simultaneamente comportamento viscoso (tipo fluxo) e elástico (sólido) quando submetidos a uma certa deformação.

3.2.1 Agentes estruturantes

Na preparação do oleogel são utilizados agentes estruturantes ou gelificantes, e geralmente são materiais que apresentam a propriedade de gelificação como ceras, ácidos graxos, álcoois graxos, monoacilgliceróis, fitoesteróis, proteínas, polissacarídeos, entre outros. Diferentes agentes estruturantes levarão a diferentes mecanismos de gelificação, ocorrendo em nano e microescala e resultando em características macroscópicas específicas – por exemplo, reológicas e texturais (PUSCAS *et al.*, 2020). Até hoje, muitos agentes estruturantes com diferentes mecanismos de gelificação foram testados para preparação de oleogels.

Em geral, os oleogeladores podem ser de baixo e alto peso molecular. Os de baixo peso refere-se a pequenas moléculas que são capazes de se automontar e formar uma rede cristalina estável que, por sua vez, estabiliza a fase oleosa em um processo impulsionado pela temperatura e forças de cisalhamento (DAVIDOVICH-PINHAS, 2019). Dentre esses oleogeladores tem-se os ácidos graxos, álcoois graxos, ceras, ésteres de cera, ésteres de sorbitano, fitoesteróis e mono e diglicerídeos (HWANG, 2020). Por outro lado, os oleogeladores de alto peso molecular são macromoléculas, tais como proteínas e polissacarídeos capazes de formar redes tridimensionais através de interações físicas como ligações de hidrogênio. Os compostos incluídos neste grupo são etilcelulose, metilcelulose,

hidroxipropilmetilcelulose, gelatina, quitosana, quitina etc., sendo o dominante a etilcelulose (MANZOOR *et al.*, 2022). Devido à natureza polimérica desses oleogeladores, os oleogéis produzidos possuem propriedades viscoelásticas que são fortemente dependentes do peso molecular, conformação e concentração do polímero (DAVIDOVICH-PINHAS, 2019).

Embora alguns estudos tenham desenvolvido com sucesso proteínas como estruturantes de oleogéis, o uso de proteínas isoladamente parece ser limitado devido a fatores como sensibilidade à temperatura e baixa estabilidade do gel, sendo muitas vezes necessário serem aplicadas em combinação com polissacarídeos (LI, *et al.*, 2022). Os polissacarídeos, além de serem abundantes, são geralmente reconhecidos como seguros (GRAS), sendo amplamente adotados na indústria alimentícia como emulsificantes, espessantes e geladores (JIANG *et al.*, 2021). Os principais polissacarídeos relatados para formar oleogéis são celulose e seus derivados, como etilcelulose (EC), metilcelulose (MC), hidroxil-propil-metilcelulose (HPMC), nanocristais de celulose (CNC), nanofibrilas de celulose (CNF), etc. e amido, pectina, goma xantana, quitina, carragenana e alginatos (KAVYA *et al.*, 2022). Os conjuntos supramoleculares básicos formados por essas diversas moléculas (de acordo com o tipo de oleogelador) podem exibir várias arquiteturas coloidais, tais como as redes de partículas cristalinas, sistemas de automontagem, arranjos poliméricos e sistemas molde indireto (PATEL *et al.*, 2015; ZHAO; WEI; XUE, 2021).

As propriedades dos oleogéis são dependentes da estrutura molecular do óleo e do gelador utilizado e das interações estabelecidas entre eles. Dependendo da estrutura das moléculas, sua automontagem pode assumir diferentes configurações (FASOLIN *et al.*, 2018). A capacidade dos oleogeladores gelificar um óleo depende de um equilíbrio entre a solubilidade e a insolubilidade desse agente no óleo; isto é, ele deve ser relativamente insolúvel para cristalizar ou automontar, enquanto deve ser relativamente solúvel para interagir com as moléculas de óleo (PEHLIVANOĞLU *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2023). Além disso, a estruturação do oleogel pode ocorrer com apenas um componente ou com sistemas de estruturação multicomponentes, atuando em sinergia. A combinação de oleogeladores pode aumentar a força interfacial e, portanto, melhorar a capacidade dos oleogéis de resistir à secagem, melhorar a força do gel, a capacidade de aprisionar o óleo e a estabilidade térmica (PARK; MALEKY, 2020; PATEL; DEWETTINCK, 2016).

Jiang *et al.* (2022) produziram aerogéis combinando hidroxipropil-metilcelulose com goma de linhaça, κ -carragenina, carboximetilcelulose, goma arábica e goma guar. Eles mostraram que o efeito sinérgico entre os polissacarídeos resultou principalmente de fatores físicos como ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e a microestrutura. Os

aerogéis de κ -carregenina e goma de linhaça por serem mais rígidos e com poros menores apresentaram maiores módulos elásticos e maior retenção de óleo. Por outro lado, o aerogel feito de goma arábica, sendo mais macio foi fácil de deformar com forças externas, resultando na diminuição da capacidade de retenção do óleo.

Uma das principais aplicações para os oleogéis é na indústria alimentícia para substituição parcial de gorduras *trans* e saturadas indesejadas em sistemas alimentares. Outras aplicações nessa área incluem a inibição da migração de óleo em produtos como o chocolate. Suas propriedades como maior resistência térmica, textura desejável, estabilidade estrutural, alta estabilidade física e oxidativa e alta capacidade de ligação de óleo são muito atrativas para potenciais aplicações de alimentos (PARK; MALEKY, 2020).

David et al. (2021) demonstraram a aplicabilidade da fibra de celulose mercerizada em pó como estruturante para oleogelação sem qualquer tratamento térmico prévio. Uma dispersão de 30% em massa de fibras de celulose em óleo de colza foi utilizada ao invés de óleo de palma para produzir um creme de chocolate, que apresentou alta estabilidade térmica a 38 °C por três semanas. Esse creme possui melhor qualidade nutricional, devido ao menor teor de gordura saturada e a adição de fibras vegetais. Além disso, oleogéis com etilcelulose como estruturante têm sido utilizados em massas para inibição do vazamento de óleo durante o armazenamento de biscoitos (STORTZ et al., 2012).

Outra aplicação potencial para os oleogéis é no preparo de graxas lubrificantes (SÁNCHEZ *et al.*, 2011) e como material de mudança de fase (LORENZO *et al.*, 2023). Na área ambiental, os oleogéis podem ser utilizados para remoção de metais pesados de soluções aquosas e absorção de petróleo nos casos de derramamento de petróleo (CERVIN *et al.*, 2012; FENG *et al.*, 2015). Nos setores farmacêutico, nutracêutico e cosmético, os oleogéis são comumente pesquisados como um transportador eficaz para compostos bioativos, incluindo β -caroteno e vitamina C (OSULLIVAN *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2023).

O'Sullivan e colaboradores (2017) incorporaram β -caroteno em oleogéis de EC e demonstraram que a oleogelação reduziu a degradação do β -caroteno em comparação com o β -caroteno apenas no óleo, elevando assim sua bioacessibilidade. Roman *et al.* (2024) produziram oleogéis lubrificantes sustentáveis à base de nanofibras de celulose de olmo e óleo de mamona. Eles avaliaram o efeito de tratamento mecânico e químico das nanofibras sobre o fluxo viscoso e o comportamento oscilatório de cisalhamento dos oleogéis em diferentes temperaturas. Como resultado, foi mostrado que o oleogel de nanofibras tratadas quimicamente apresentou maior sensibilidade à temperatura e a grandes deformações de cisalhamento, exibindo comportamento

semelhante a um gel, enquanto as nanofibras tratadas mecanicamente mostraram-se mais semelhantes a uma rede de emaranhamento.

3.2.2 Métodos de produção

A estruturação do óleo pode ser feita por diferentes métodos tais como partículas cristalinas, redes auto-montadas, redes de polímeros e emulsões ou espumas (PEHLIVANOĞLU *et al.*, 2018; SILVA; BARRERA-ARELLANO; RIBEIRO, 2021). Os métodos de produção de oleogéis são comumente classificados em oleogelação direta e indireta (JIANG *et al.*, 2021). Geralmente, o método de preparação do oleogel é baseado no tipo de agente estruturante. O método mais comum consiste na dispersão direta de um ou mais geladores lipossolúveis em óleo líquido sob condições físico-químicas adequadas, como temperatura, em que geralmente se aquece a mistura acima da temperatura de fusão ou de transição vítrea do oleogelador (OKURO *et al.*, 2020). A solução resultante é então resfriada para induzir a auto-montagem do oleogelador em uma rede de aprisionamento de óleo (MARANGONI; GARTI, 2018). Nesse caso, a reorganização é capaz de aprisionar fisicamente o óleo, levando a diferentes características reológicas/estruturais específicas de acordo com o tipo de agente, tamanho, forma e propriedades químicas e físicas (MARTINS *et al.*, 2018; PUSCAS *et al.*, 2020). Uma desvantagem desse método é que o uso de altas temperaturas pode ser desfavorável para nutracêuticos sensíveis ao calor e levar a deterioração do óleo (GRAVELLE; BARBUT; MARANGONI, 2012; ZHAO *et al.*, 2023).

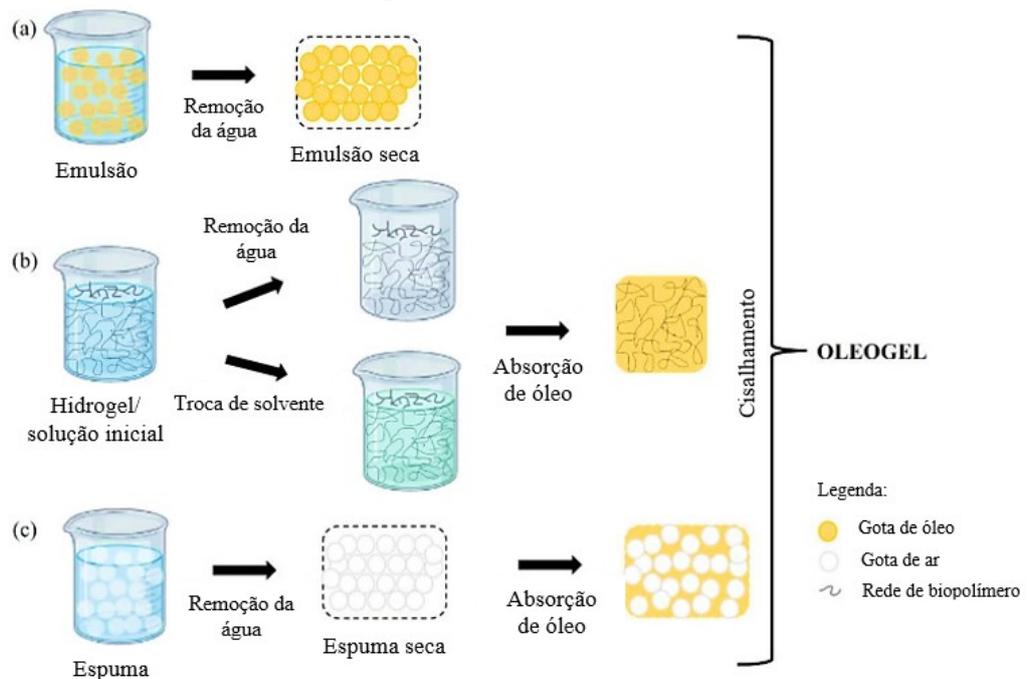
Os métodos indiretos são menos comuns, mas têm sido explorados especialmente para a fabricação de oleogéis compostos por polímeros hidrofílicos, como proteínas e carboidratos. Essas moléculas são amplamente utilizadas na indústria de alimentos como ingredientes com muitas funcionalidades. No entanto, estes biopolímeros exibem baixa dispersibilidade em solventes hidrofóbicos, devido à sua natureza hidrofílica predominante, sendo necessário o desenvolvimento de metodologias de várias etapas, também chamadas de estratégias indiretas de oleogelação (MARTINS *et al.*, 2018; PATEL, 2020).

As técnicas mais promissoras de oleogelação indireta têm sido desenvolvidas utilizando i) moldes de emulsões, quando o material de partida é uma emulsão, da qual a fase aquosa é removida por secagem (PATEL *et al.*, 2015); ii) troca de solvente, quando o material de partida é um hidrogel e o solvente é progressivamente removido alterando a polaridade do solvente; iii) molde seco, quando o oleogel é obtido por absorção de óleo em um molde poroso seco feito de um polímero hidrofílico, como as espumas e aerogéis (CHEN; ZHANG, 2020;

MANZOCCO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2020). Por fim, o produto resultante é submetido a um processo de cisalhamento (homogeneização) para obtenção do oleogel (BARROSO *et al.*, 2022), como ilustrado na Figura 1.

Aerogéis são materiais sólidos porosos obtidos a partir da secagem de um gel. Como materiais porosos, os aerogéis têm sido amplamente pesquisados em processos de sorção de óleo (ABDULLAH *et al.*, 2022). Esses materiais são geralmente preparados utilizando polímeros de alto peso molecular, o que é propício para formar a estrutura da rede, tornando os polissacarídeos materiais adequados para formar um molde de aerogel para fabricar oleogéis (ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 1. Desenho esquemático mostrando as diferentes estratégias envolvidas na formação de oleogel pela via indireta.



Fonte: Adaptado de Barroso *et al.* (2022)

A rota indireta usando aerogéis de biopolímeros como moldes de estruturação de óleo ganhou interesse crescente devido às propriedades promissoras dos oleogéis finais, incluindo um melhor perfil nutricional e propriedades reológicas semelhantes às de gorduras alimentares comerciais (JUNG *et al.*, 2023). Tal abordagem é altamente promissora, uma vez que a transição de aerogel para oleogel requer apenas um processo simples de sorção de óleo, o que significa o carregamento mais seguro de nutrientes sensíveis ao calor e melhor capacidade antioxidante em comparação com o método direto (ZHAO *et al.*, 2023). Neste caso, após serem

hidratados, os polímeros são moldados e secos, mantendo a estrutura da rede de gel para garantir o aprisionamento eficaz do óleo (CHEN; ZHANG, 2020).

3.3 AEROGÉIS

3.3.1 Definição, propriedades e classificação

Desenvolvido pela primeira vez em 1931, o aerogel é um material altamente poroso, de baixa densidade e alta área superficial específica, sendo derivado de um gel no qual o líquido é substituído por ar e sua estrutura é mantida (MUHAMMAD et al., 2021; ZHANG et al., 2020). Quando feito de polímeros naturais, ganha outros atributos como biodegradabilidade e renovabilidade, sendo chamados de bio-aerogéis (ABDULLAH et al., 2022).

A IUPAC define aerogel como "um gel composto de sólido microporoso em que a fase dispersa é gasosa". No entanto, esta definição não é bem aceita pela comunidade científica pois nem todos os aerogéis são sólidos microporosos (SONU; RAI; CHAUHAN, 2023). Com base na microestrutura, os aerogéis podem ser categorizados como microporosos (diâmetro dos poros < 2 nm), mesoporosos (2–50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (ABDULLAH et al., 2022). Conforme discutido na literatura, qualquer material altamente poroso com uma rede tridimensional, baixa densidade e grande área de superfície interna é considerado um aerogel (MUHAMMAD et al., 2021).

Esse material, a depender do processo de produção empregado, pode apresentar excelentes propriedades, tanto físicas como químicas, tais como baixa condutividade térmica, elasticidade, baixa densidade, alta porosidade e alta área de superfície. Ele pode ainda apresentar baixo índice de refração sólida e transparência, menor velocidade do som e alta resistência dielétrica (SMIRNOVA; GURIKOV, 2018; STERGAR; MAVER, 2016).

O gel ou solução precursora inicial para formação dos aerogéis pode ser formado por diversos materiais ou mistura de materiais. Dessa forma, a química dos aerogéis é bastante flexível, visto que a superfície e os poros do material podem ser adaptados e grupos funcionais podem ser inseridos para fornecer melhores propriedades conforme o fim desejado (SMIRNOVA; GURIKOV, 2018). Os aerogéis podem ser classificados de diversas maneiras, tais como através da sua composição química, formato, microestrutura e método de secagem (SONU; RAI; CHAUHAN, 2023).

Os aerogéis podem ser classificados como inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos são produzidos principalmente a partir de sílica e seus derivados, mas também a partir de óxido, carboneto, nitreto e metais. Já os aerogéis orgânicos podem ser subclassificados como sendo à

base de polissacarídeo, fenólicos, polióis, proteínas e carbono (SONU, RAI e SHAUHAN et al. 2023). Os bio-aerogéis à base de polissacarídeos e proteínas são alternativas verdes para substituir os aerogéis derivados de polímeros inorgânicos (por exemplo, sílica, argila, grafeno, óxido e carbono) (ABDULLAH et al., 2022).

Os aerogéis podem ser sintetizados utilizando-se apenas um único componente (orgânico ou inorgânico) ou a partir de misturas de dois ou mais componentes para formar aerogéis híbridos ou compósitos (DU et al., 2013). Além disso, eles podem ser produzidos em diversos formatos como monólitos, partículas (*beads* ou micropartículas), fibras ou filmes (ROSTAMITABAR et al., 2021). Para obter monólitos, o hidrogel ou solução precursora é despejada em moldes, como placas multipoços ou moldes cilíndricos de polipropileno, congelado ou trocado de solvente, e por fim seco (ZHENG *et al.*, 2020). Filmes são geralmente preparados por *casting* (FENG et al., 2021) e partículas por emulsificação (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; ZHU; XIE, 2018).

Outra classificação possível refere-se ao método de secagem empregado. Geralmente, os hidrogéis secos utilizando fluidos supercríticos são denominados aerogéis, enquanto que aqueles obtidos via evaporação ou liofilização podem ser chamados de xerogéis e criogéis, respectivamente (ZHAO et al., 2018). No entanto, essas nomenclaturas ainda divergem entre diferentes autores. Normalmente, independentemente do método de secagem, esses materiais porosos são denominados aerogéis e essa foi a convenção utilizada neste trabalho.

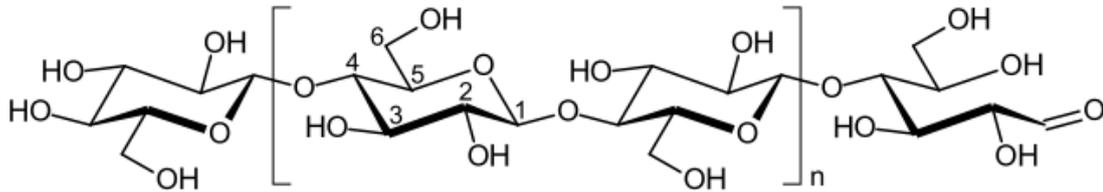
3.3.2 Matérias-primas

3.3.2.1 Celulose

A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica, localizada principalmente na parede celular vegetal (PHANTHONG *et al.*, 2018). A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica, localizada principalmente na parede celular vegetal (PHANTHONG et al., 2018). Trata-se de um carboidrato complexo e polímero natural de cadeia linear de glicose (isso significa que ela não é ramificada como outros polissacarídeos, como o amido), cuja unidade repetitiva é a celobiose, formada por duas anidroglicoses $(C_6H_{10}O_5)_n$ adjacentes ligadas pelas ligações β -(1 \rightarrow 4) glicosídicas, como mostra a Figura 2, e cujo grau de polimerização n varia de 10.000 a 15.000, dependendo do tipo de fonte. Cada unidade de glicose possui grupos hidroxila nos carbonos C2, C3 e C6, os quais podem realizar

ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e, com isso, fornecer à celulose estabilidade e rigidez (GLASSER et al., 2012; LIU, K. et al., 2021; MOON et al., 2011).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose, formada por unidades repetitivas de celobiose.

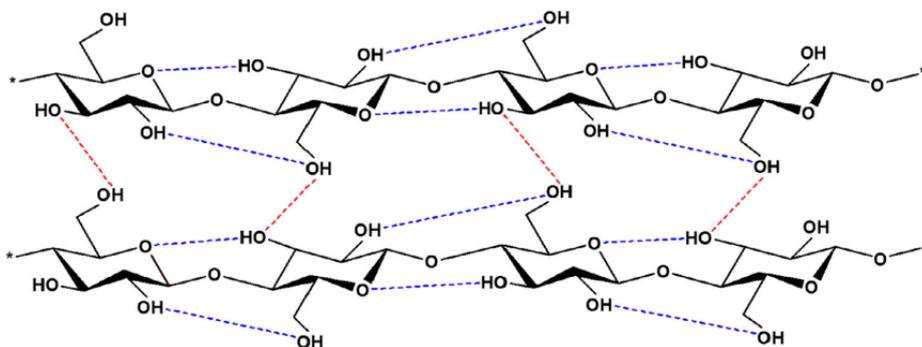


Fonte: NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS (2016).

A celulose possui uma arquitetura complexa e hierárquica (DUFRESNE, 2013; EICHHORN *et al.*, 2010). Suas cadeias se agregam para formar fibrilas elementares, que se agrupam em fibrilas maiores, conhecidas como microfibrilas e macrofibrilas (fibras macroscópicas maiores). Essas fibrilas, juntamente com a lignina e a hemicelulose, juntamente com outros componentes, formam a estrutura das paredes celulares das plantas (LIU et al., 2021). Os feixes de fibrilas superfinais possuem diâmetros na escala nano, e cada uma dessas nanofibrilas é composta em grande parte (60-80%) por cristalitos ordenados e em menor parte por domínios desordenados (mesomorfos e amorfos) (IOELOVICH, 2008).

Cada unidade de anidroglicose da molécula de celulose contém três grupos hidroxila, os quais estão envolvidos em ligações intra e intermoleculares (Figura 3). Essas redes de ligação de hidrogênio são fortes e firmemente embaladas nas partes cristalinas das fibrilas de celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; LAVOINE *et al.*, 2012). A rigidez das cadeias de celulose, a cristalinidade e as extensas ligações de hidrogênio contribuem principalmente para sua excelente resistência, resiliência química e outras propriedades físicas e mecânicas (HSIEH, 2006).

Figura 3 – Ilustração das ligações intramoleculares (---) e intermoleculares (---) na estrutura da celulose.



Fonte: PHANTHONG *et al.* (2018).

A celulose pode ser obtida de uma ampla gama de diferentes fontes vegetais (EICHHORN et al., 2010; FERNANDES et al., 2013), como algodão (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008), madeira, palha de arroz e tubérculo de batata (ABE; YANO, 2009), e bagaço (SUN et al., 2004). O teor de celulose em arbustos é de cerca de 30%, em madeiras 40-50% e em fibras de algodão acima de 90% (IOELOVICH, 2008). Outras formas de celulose são as produzidas por bactérias e tunicatos, por exemplo (EICHHORN et al., 2010).

As características de desempenho da celulose, como grau de polimerização, tamanho, estabilidade térmica e cristalinidade são fortemente influenciadas por muitos fatores, por exemplo, composição química, estrutura interna da fibra, ângulo da microfibrila, dimensões celulares e defeitos, que diferem de diferentes partes de uma planta, bem como de diferentes plantas e dos processos de isolamento, incluindo os processos de pré-tratamento, pós-tratamento e desintegração (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; TRACHE et al., 2016).

O fato de a celulose ter sua estrutura hierarquizada e que permite ser decomposta em diferentes tamanhos e formatos, além da sua composição química única, gera surpreendentes arquiteturas, reatividades e funções diversas, o que a torna adequada para inúmeras aplicações, como por exemplo a produção de materiais porosos como aerogéis. Os aerogéis de celulose apresentam estrutura geralmente em rede, possuem, baixa densidade, alta superfície específica, alta porosidade e biocompatibilidade e têm sido amplamente pesquisados em processos como remediação ambiental (CHENG *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2015); biomedicina, como engenharia de tecido e entrega de fármacos (SEDDIQI *et al.*, 2021), e isolamento térmico (GUPTA *et al.*, 2018; JIMÉNEZ-SAELICES *et al.*, 2017).

A aplicação comum do aerogel de celulose é na sorção para separação óleo/água. Entretanto, o fato de a celulose ser anfifílica limita a aplicação do aerogel na separação óleo/água. Estudos recentes relatam o aprimoramento das capacidades de sorção de aerogéis através da modificação química da celulose, com adição de grupos funcionais. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas através da combinação de outros materiais de reforço, que minimizam a retração estrutural devido às fortes ligações de hidrogênio (GU *et al.*, 2022).

3.3.2.1.1 *Nanocelulose*

A nanocelulose se tornou um material polimérico promissor dos tempos modernos, recebendo um grande destaque em pesquisas no campo da tecnologia. Isso se deve, dentre outras coisas, ao fato de a celulose ser o biopolímero natural mais amplamente presente no

planeta (THOMAS *et al.*, 2020). Somado a isso, ao descascar as fibrilas de celulose camada por camada, o seu tamanho pode ser nanodimensionado a nanofibras e nanocristais (WANG *et al.*, 2019). Nesse contexto, a nanocelulose é um termo utilizado para descrever diferentes formas de celulose nanoestruturada. Isso pode incluir a nanofibra de celulose (CNF), também conhecida como celulose microfibrilada (MFC) ou celulose nanofibrilada (NFC). Outra forma é a celulose nanocristalina (CNC), também chamada de whiskers ou microcristalitos. Além disso, temos a nanocelulose bacteriana (BNC), que é a celulose nanoestruturada produzida por bactérias (KLEMM *et al.*, 2011; SIRÓ; PLACKETT, 2010; TRACHE *et al.*, 2020).

Apesar de ainda não haver uma padronização definitiva quanto a classificação das partículas de celulose, a nanocelulose nada mais é do que celulose na forma de fibras ou cristais com comprimento em poucos micrômetros e diâmetro menor que 100 nm e, que pode ser extraída da fibra de celulose natural (MOON *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2019)

As partículas de celulose nanocristalina possuem predominância de domínios cristalinos em forma de haste rígida com comprimento médio geralmente da ordem de algumas centenas de nanômetros e a largura da ordem de alguns nanômetros e, portanto, com alta razão de aspecto (MOON *et al.*, 2011). As micro/nanofibras de celulose são partículas alongadas e flexíveis, com a presença de domínios amorfos e cristalinos (MOTAUNG, 2021; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Ademais, possuem uma razão de aspecto mais alta do que os nanocristais, dada a sua estrutura de cadeia longa, grande área de superfície e uma abundância de grupos hidroxila na superfície para ligação química com outros polímeros (IQBAL *et al.*, 2022). Elas são produzidas principalmente por desintegração mecânica. Dessa forma, a depender das condições de cisalhamento, mais ou menos microfibrilas serão liberadas. Esse método está associado a um alto consumo de energia. Por isso, diferentes pré-tratamentos têm sido propostos para facilitar esse processo, como, por exemplo, o corte mecânico, tratamento enzimático e hidrólise ácida (DUFRESNE, 2013).

O primeiro isolamento de microfibrilas de celulose foi relatado por Tubark *et al.* (1983) e Herrick *et al.* (1983) utilizando um homogeneizador de alta potência em que polpas diluídas de celulose de madeira foram submetidas a altas forças de cisalhamento para produzir celulose microfibrilada na forma de géis. Eles observaram um claro aumento na viscosidade após várias passagens pela homogeneização. Os mesmos autores sugeriram uma ampla gama de potenciais usos comerciais para a celulose microfibrilada (MFC) no início dos anos 80, incluindo aplicações em alimentos, cosméticos, óleos e medicina. Recentemente, devido às suas propriedades flexurais e físico-químicas, muitos grupos de pesquisa têm focado sua atenção no

uso de MFC como fase de reforço em nanocompósitos (FIOROTE *et al.*, 2019; SPIRIDON *et al.*, 2013; TELES *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2021)

Para o isolamento da nanocelulose, alguns dos principais parâmetros que são considerados antes da seleção da rota específica de isolamento são a porosidade, cristalinidade, área superficial e comprimento da cadeia (THAKUR *et al.*, 2021). Os principais métodos de isolamento são o químico, físico (mecânico) e biológico, além da combinação de métodos. O isolamento da celulose por métodos mecânicos se destaca por ser um processo simples e usar equipamentos relativamente baratos, feito pela aplicação de força de cisalhamento para clivar as fibras de celulose no eixo longitudinal, resultando em celulose microfibrilada. A maioria das abordagens mecânicas usadas incluem homogeneização de alta pressão, ultrassonicação e métodos com moinho de bolas (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; PHANTHONG *et al.*, 2018).

A homogeneização a alta pressão é um método eficiente bem conhecido para produzir micro/nanofibrilas. Esse processo foi primeiro reportado por Herrick *et al.* (1983) e Turbak *et al.* (1983) utilizando polpa aquosa de madeira e funciona forçando a suspensão através de um canal ou orifício muito estreito usando um pistão, sob uma alta pressão de 50-2000 MPa (KARGARZADEH *et al.*, 2017; OMRAN *et al.*, 2021; SIRÓ; PLACKETT, 2010). Além da homogeneização, outros métodos incluem: microfluidização, que bombeia a polpa de celulose em uma câmara utilizando forças de cisalhamento e impacto para desfibrilar a celulose; esmerilhamento, que passa a pasta de celulose entre rebolos estáticos e rotativos; e ultrassom intensivo que gera forças hidrodinâmicas do ultrassom para desfibrilar as fibras de celulose (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; OMRAN *et al.*, 2021).

Outro mecanismo comumente utilizado por pesquisadores é o *blending* (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Vários estudos relataram que o uso de um liquidificador é uma técnica eficiente para produção de nanocelulose com menor consumo de energia (BOUFI; CHAKER, 2016; RAHIMI KORD SOFLA *et al.*, 2019). Além disso, foi mostrado que o liquidificador fragmenta as fibras em frações menores e preserva o comprimento das nanofibras (UETANI; YANO, 2011, 2013). CHEN *et al.* (2014) produziram nanofibras de celulose de algodão, utilizando liquidificador de cozinha de alta velocidade como pré-tratamento para as fibras grandes de algodão antes de passar pelo homogeneizador de alta pressão e obtiveram nanofibras com largura de 10-30 nm e com alta cristalinidade e estabilidade térmica. Nakagaito *et al.* (2015) mostrou que basta aprimorar o design do frasco do liquidificador para aumentar a eficiência do processo e reduzir o tempo de desfibrilação pela metade.

Dado o seu caráter mecânico e morfológico único, nanoestruturas de celulose têm sido utilizadas na fabricação de materiais porosos como aerogéis e espumas, (AGO; FERRER; ROJAS, 2016; SEDDIQI *et al.*, 2021). Como consequência de sua estrutura fibrilar e das grandes quantidades de ligações de hidrogênio, a celulose tem uma alta resistência à tração, o que a confere capacidade de reforço e propriedades de barreiras úteis na produção de filmes e embalagens (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Além disso, devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, as nanoestruturas de celulose são promissoras para aplicações farmacêuticas e biomédicas, como entrega e liberação de fármacos e engenharia de tecidos (PANDEY, 2021). Na área alimentícia, a nanocelulose serve como aditivo alimentar para melhorar a textura de alimentos processados e para aumentar a quantidade de fibras (MU *et al.*, 2019). Ademais, pode ser empregada como um ingrediente emulsionante e estabilizante natural em alimentos como molho para salada, produtos lácteos, sorvetes e pães como substituto de gorduras (MARTINS *et al.*, 2018).

3.3.2.1.2 Algodão

As fibras de algodão são conhecidas por serem materiais celulósicos de alta pureza, abundantes, renováveis e importantes no cotidiano das pessoas (CHEN *et al.*, 2014). A palavra “algodão” é derivada do termo árabe "al-qu-Tum", em tradução livre, "o fiapo", que significa "cabelo" ou "fofo". O algodoeiro cultivado é uma planta pertencente ao gênero *Gossypium*, da família das malváceas (CHAUDHRY; GUITCHOUNTS, 2003; FANG, 2018; JABRAN; CHAUHAN, 2019). O gênero *Gossypium* inclui aproximadamente 50 espécies distribuídas no mundo. De todas essas, apenas quatro são cultivadas comercialmente para a produção do algodão sendo elas: *Gossypium hirsutum* L. (90% da produção mundial), *G. barbadense* L. (8% da produção mundial), *G. arboreum* L. e *G. herbaceum* L. (2% da produção mundial) (WENDEL; CRONN, 2003; ZHANG *et al.*, 2008).

O cultivo do algodão exige um clima quente e ensolarado, além de solos bem drenados. As principais regiões produtoras de algodão no mundo incluem os Estados Unidos, Índia, China, Paquistão e Brasil (AHMAD; HASANUZZAMAN, 2020). O ciclo de crescimento do algodão varia de 150 a 180 dias, dependendo da variedade e das condições climáticas (REHMAN; FAROOQ, 2019). Trata-se de uma das culturas mais importantes do mundo, tanto economicamente quanto culturalmente, devido à sua ampla utilização na indústria têxtil. O comércio mundial do produto movimentava cerca de US\$ 12 bilhões anualmente, com produção

anual de aproximadamente 25 milhões de toneladas, da qual cerca de 3 milhões de toneladas são produzidas no Brasil (ABRAPA, 2023)

Dentre os diversos recursos de biomassa, o algodão é reconhecido como material celulósico naturalmente puro, visto que a celulose é um dos principais componentes químicos das fibras maduras (88,0–96,5%). A fração restante é devida aos constituintes não celulósicos, como proteínas (1,0–1,9%), ceras (0,4–1,2%), pectinas (0,4–1,2%), inorgânicos (0,7–1,6%) e outras substâncias (0,5–8,0%) (FANG, 2018; HSIEH, 2007). Seus teores mudam com a cultivar do algodão, o ambiente de cultivo (solo, água, temperatura, prática agrícola, etc.) e o grau de maturidade da fibra – quanto mais madura a fibra, mais rica em celulose. A Figura 4 apresenta um campo de algodão com fibras maduras, em fase de colheita.

Figura 4. Fotografia de um campo de algodão em fase de colheita.



Fonte: EMBRAPA (2017)

No processamento do algodão são gerados três produtos: as fibras, as sementes e os resíduos. As fibras juntamente com o línter, pequenas fibras aderidas aos caroços com 75 a 80 % de celulose, são utilizados na fabricação de vários produtos têxteis (AHMAD; HASANUZZAMAN, 2020). As sementes podem ser utilizadas no plantio da próxima safra, extração de óleo (28 a 35 % do caroço) ou uso como ração animal (CHAUDHRY; GUITCHOUNTS, 2003; JABRAN; CHAUHAN, 2019).

As fibras de algodão são relativamente longas e torcidas na forma de convoluções, com comprimento variável, geralmente entre 1,5 a 6,0 cm, e diâmetro médio de 16 a 20 micrômetros. Comparativamente, as fibras de madeira são curtas, tipicamente 1-3 mm de comprimento e geralmente não torcidas e sujeitas a achatamento quando deslignificadas (IOELOVICH, 2008). Além disso, a celulose do algodão possui maior teor de cristalinidade dentre as fontes vegetais e a largura e o comprimento das fibrilas elementares dentro das paredes celulares – que torna alta a razão de aspecto da fibra (razão entre comprimento e espessura) – também são diferentes

em comparação com os outros recursos de biomassa (HSIEH, 2007; IOELOVICH, 2008). Com isso, o algodão constitui-se em um bloco de construção para a família de aerogel de nanocelulose (QI *et al.*, 2019).

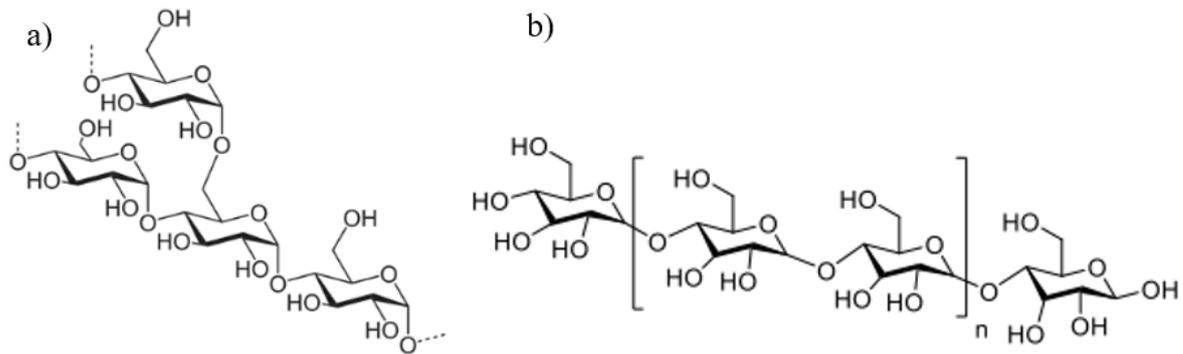
3.3.2.2 Amido

O amido é considerado o segundo biopolímero mais abundante na natureza, atrás apenas da celulose, e atua como reserva energética das plantas (DIYANA *et al.*, 2021). É a maior fonte de carboidratos na alimentação humana, sendo quebrada em moléculas de glicose no nosso sistema digestivo e usada pelo corpo humano como fonte de energia (ÖZTÜRK; KÖKSEL, 2014). Possui baixa toxicidade, é não alergênico e reconhecido como seguro, isto é, GRAS (*Generally Reconized As Safe*) (ZHU, 2019). Este carboidrato é a parte principal de cereais, raízes e tubérculos, como a batata, que é amplamente utilizada em produtos alimentares e não alimentares, como transportadores de medicamentos, bioetanol e produtos biodegradáveis (MOHAMMADI; MOGHADDAS, 2020)

Nas células vegetais, o amido se encontra na forma de grânulos que existem naturalmente dentro das células vegetais e apresenta diversos níveis de cristalinidade (SINGH *et al.*, 2003). O principal constituinte do grânulo de amido é a α -D glicose, que ocorre nas formas de amilose e amilopectina (ÖZTÜRK; KÖKSEL, 2014). A amilose é um polímero linear composto por unidades de glucopiranosose ligadas através de ligações glicosídicas α -D (1-4), enquanto a amilopectina é um polímero ramificado (Figura 5) com um dos maiores pesos moleculares conhecidos entre os polímeros naturais.

A amilopectina é o tipo de polissacarídeo quantitativamente dominante no amido e é determinante para as características dos grânulos de amido (APRIYANTO; COMPART; FETTKE, 2022; ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; DIYANA *et al.*, 2021). A amilose está presente em amidos granulares como hélices simples dispostos em uma matriz cristalina (DUPUIS; LIU, 2019). Outros componentes minoritários (<3%) presentes no grânulo incluem proteínas, lipídios e minerais (AI; JANE, 2015).

Figura 5. Estrutura molecular dos principais constituintes do amido: a) amilopectina e b) amilose.



Fonte: Adaptado de ZHAO *et al.* (2018).

A proporção de amilopectina e amilose pode variar entre diferentes fontes, sendo afetado pelas condições climáticas e pelo tipo de solo durante o crescimento. Essa proporção determina a cristalinidade e as propriedades finais do amido, tais como retrogradação, gelatinização, reologia em gel, solubilidade, inchaço a frio, absorção de água sorção, viscosidade, aderência e resistência ao cisalhamento (FALUA *et al.*, 2022; YAZID *et al.*, 2018). A amilose promove uma estrutura amorfa e alta mesoporosidade, enquanto a amilopectina promove uma estrutura local mais ordenada e com maior cristalinidade (ZHAO *et al.*, 2018).

O amido de batata tem um poder de intumescimento e solubilidade muito maior do que outros amidos. Isso se deve provavelmente a um maior teor de grupos fosfato na amilopectina (SINGH ET AL 2003). Dentre os amidos comerciais, o amido de batata apresenta a maior viscosidade e a menor temperatura de gelatinização, com moderado aumento da viscosidade após o resfriamento. Isso indica que o amido de batata gelatiniza muito facilmente em comparação com outros amidos (DUPUIS; LIU, 2019).

Embora seja usado também sob a forma de pó, como excipiente farmacêutico, por exemplo (BUILDERS; ARHEWOH, 2016), a maior parte das aplicações envolvendo o amido está relacionada as funcionalidades advindas do processo de gelatinização e retrogradação (AI; JANE, 2015).

Esse processo é normalmente alcançado aquecendo o amido em meio aquoso. Quando a água se difunde nos grânulos de amido, eles incham/expandem devido a hidratação da fase amorfa (ligações de hidrogênio mais fracas) (YAZID *et al.*, 2018). A gelatinização dos grânulos de amido está associada à perda da organização estrutural (birrefringência) e da ordem cristalina, com fusão dos cristais (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015). À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a

fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema (DENARDIN; SILVA, 2009). Segundo SINGH et al. (2003), as moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo. Por isso, a dispersão aquosa de amido perde sua opacidade e converte-se em uma solução viscosa e translúcida, também chamada de pasta (DUPUIS; LIU, 2019)

A maioria dos amidos apresentam temperaturas de gelatinização entre 55 e 80 °C, podendo chegar até a 130 °C no caso de amidos cerosos, devido à maior cristalinidade percentual da amilopectina (J. et al., 1999). Ademais, essa transição térmica (gelatinização) é uma característica exclusiva dos amidos e consiste em um processo irreversível, isto é, a secagem do amido gelatinizado resultará em grânulos amorfos, diferente da estrutura inicial (semicristalina) (AVEROUS; HALLEY, 2014; SINGH *et al.*, 2003). Dentre os amidos comerciais, o amido de batata apresenta a maior viscosidade e a menor temperatura de gelatinização, com moderado aumento da viscosidade após o resfriamento. Isso indica que o amido de batata gelatiniza muito facilmente em comparação com outros amidos (DUPUIS; LIU, 2019). Além disso, o amido de batata possui um poder de intumescimento e solubilidade significativamente maior do que outros amidos, provavelmente devido ao maior teor de grupos fosfato na amilopectina (SINGH *et al.*, 2003).

A retrogradação é a interação molecular que ocorre após a gelatinização e resfriamento da pasta (WANG et al., 2015). Nesse processo, ocorre a perda parcial de água e a recuperação de parte da estrutura cristalina devido a reassociação entre a amilose e amilopectina na pasta gelatinizada para formar estruturas mais ordenadas (BUILDERS; ARHEWOH, 2016). Após o resfriamento, algumas pastas de amido, em uma concentração adequada (> 6%) podem desenvolver géis. Ao contrário da pasta, o gel não apresenta fluidez. Algumas pastas de amido (batata, por exemplo), no entanto, permanecem como pastas ou formam géis bastante fracos em um nível mais alto de concentração (AI; JANE, 2015).

O amido é amplamente utilizado como espessante, emulsificante e aglutinante em muitos setores alimentares e não alimentares, mas pesquisas buscam ampliar sua aplicação além dessas áreas. Devido à sua biodegradabilidade, baixo custo, renovabilidade e abundância, além das propriedades intrínsecas de formação de gel apresentadas acima, o amido é considerado uma matéria-prima "caminho verde" para a geração de substâncias porosas, como aerogéis, bioespumas e bioplásticos, que tem despertado interesse acadêmico (FALUA *et al.*, 2022).

Glenn e Irving (1995) foram pioneiros na produção de aerogéis à base de amido produzidos a partir de amidos de trigo e milho, os quais foram denominados "espumas

microcelulares" (DRUEL *et al.*, 2017). Nos últimos anos, as pesquisas se concentram em desenvolver aplicações para esses aerogéis, dentre as quais se destacam isolantes térmicos (DRUEL *et al.*, 2017; QI *et al.*, 2019; SEN *et al.*, 2022), sorventes (BAO *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2019); embalagem de alimentos e materiais (AGO; FERRER; ROJAS, 2016; FRANCO *et al.*, 2018; JOSHI *et al.*, 2023) e entrega de compostos bioativos (MEHLING *et al.*, 2009; VALO *et al.*, 2013), dentre outras.

3.3.3 Processo de produção

A síntese do aerogel parte de uma solução/dispersão de partículas em um gel. Após formado, o gel pode ser seco através de técnicas como evaporação, liofilização ou secagem supercrítica (MALEKI, 2016). Apesar da simplicidade do processo, uma série de reações químicas e físicas podem ser aplicadas para se obter o gel, as quais influenciam enormemente as propriedades do material resultante e determinam sua aplicação (DU *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2019).

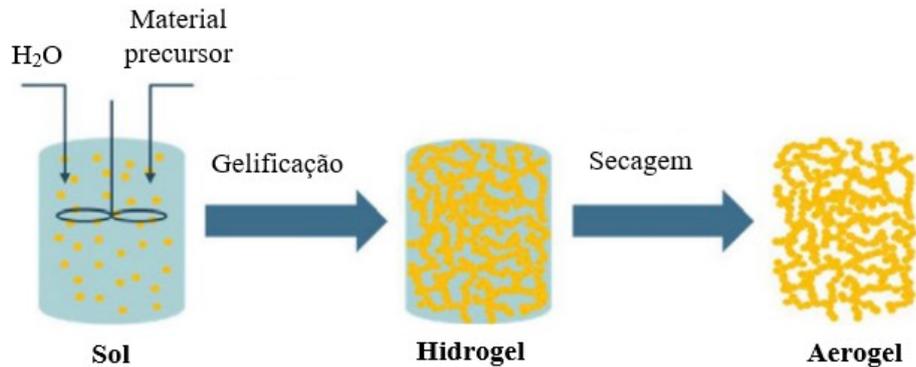
O método convencional comumente aplicado para a preparação de quase todos os tipos de aerogéis (por exemplo, orgânicos, inorgânicos e híbridos) é uma abordagem de síntese química úmida chamada "sol-gel".

De maneira geral, o método "sol-gel" para preparação de aerogéis consiste em misturar as partículas sólidas dos materiais precursores em um líquido, um "sol" e, subsequentemente formando um gel – quando disperso em água é chamado hidrogel – e, por último, secando o mesmo (SOORBAGHI *et al.*, 2019). O processo sol-gel envolve as reações de hidrólise e policondensação na formação da estrutura em rede (AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011). O processo de formação do gel, pode variar dependendo do material precursor e do objetivo do trabalho em questão. Geralmente, a preparação de aerogéis baseados em polissacarídeos é feita da seguinte forma: 1) um hidrogel é formado a partir de um sol aquoso induzido por um promotor de reticulação químico ou físico, 2) o hidrogel é seco por métodos adequados. A natureza do polissacarídeo define o solvente e o método de gelificação (LONG; WENG; WANG, 2018; SOORBAGHI *et al.*, 2019).

Após o processo de gelificação, um dos aspectos mais desafiadores da produção de aerogel é a extração do solvente líquido. Isso porque com a saída do solvente, a estrutura mesoporosa pode ser degradada, causando encolhimento do gel seco e rachaduras no mesmo, levando a uma menor resistência mecânica (ABDULLAH *et al.*, 2022; MUHAMMAD *et al.*, 2021). No caso específico de utilização da técnica de sorção do óleo para a estruturação do

oleogel a partir de um aerogel, a técnica de secagem é um fator crucial na definição da estrutura da rede polimérica, levando, conseqüentemente, a diferentes capacidades de absorção de óleo no oleogel (PLAZZOTTA; CALLIGARIS; MANZOCCO, 2020). Assim, a seleção do melhor método de secagem é fundamental para o desenvolvimento do aerogel. Na Figura 6 é possível visualizar um esquema geral da produção dos aerogéis.

Figura 6. Esquema geral da produção de aerogel.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.* (2019).

A secagem é a etapa final de produção do aerogel, cujo objetivo é remover a fase líquida do gel sem danificar sua microestrutura (YANG *et al.*, 2019). Os principais métodos de secagem de aerogéis são: secagem supercrítica, liofilização e secagem atmosférica (ZHAO *et al.*, 2018).

A secagem atmosférica é um método tradicional de secagem, no entanto, consome muito tempo e raramente é aplicado com sucesso para obtenção de aerogel mesoporoso, pois as forças de capilaridade tendem a destruir os poros do gel, causando a compactação da rede polimérica (ABDULLAH *et al.*, 2022). Por outro lado, a secagem supercrítica (sc-CO₂) evita o estresse capilar e fornece uma estrutura bem definida e evita o colapso dos mesoporos durante a secagem (AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011; LONG; WENG; WANG, 2018).

A secagem supercrítica é comumente utilizada na produção de aerogéis de amido. Nesse processo, a formação de aerogel envolve três etapas: gelatinização, formação de alcogel e secagem (DOGENSKI *et al.*, 2020). A troca de solventes ocorre na etapa de obtenção do alcogel, com o intuito de substituir a água contida nos poros do hidrogel por um solvente com maior afinidade pelo dióxido de carbono supercrítico (sc-CO₂). O etanol é o solvente mais utilizado (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; SOORBAGHI *et al.*, 2019; ZHU; XIE, 2018). A secagem supercrítica consiste, basicamente, em acondicionar o gel em uma autoclave e colocá-lo em contato com o CO₂ a uma pressão e temperatura acima do ponto crítico da mistura

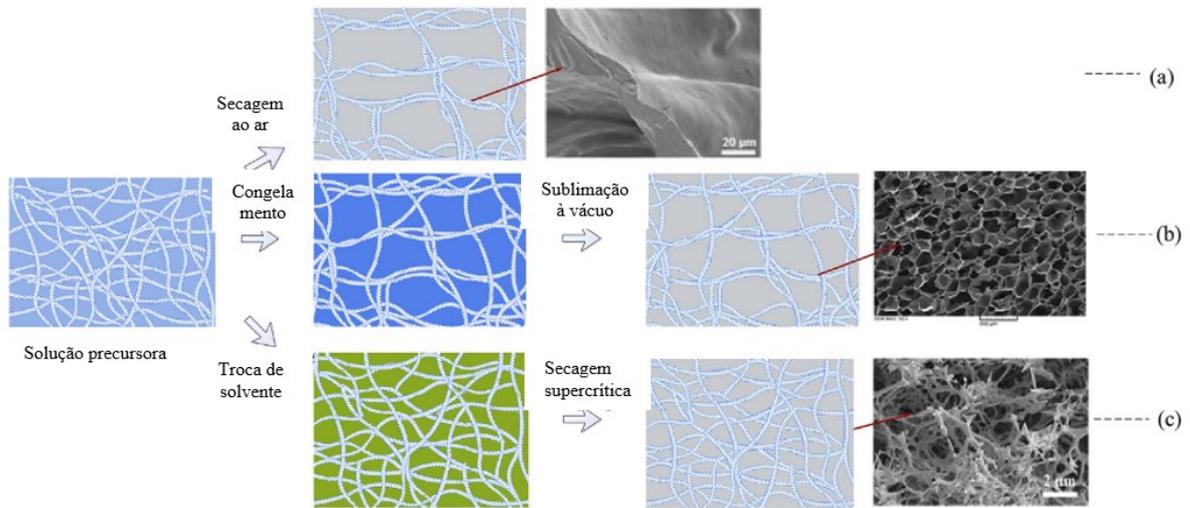
CO₂/solvente (LAVOINE; BERGSTRÖM, 2017). No entanto, a secagem supercrítica é realizada sob alta temperatura e pressão, consome uma grande quantidade de solvente e requer uma quantidade significativa de tempo para a troca de solventes, aumentando assim o custo total (MUHAMMAD *et al.*, 2021).

No procedimento de liofilização, os géis são primeiro congelados, transformando todo o líquido de preenchimento de poros em um sólido. A sublimação do solvente é então conseguida a baixa pressão, evitando a formação da interface vapor-líquido, evitando o encolhimento do esqueleto do gel (ABDULLAH *et al.*, 2022). O solvente é removido e a estrutura do material é mantida (ANTONINI *et al.*, 2019). A água é um solvente ideal na liofilização, o que a torna uma técnica de secagem atraente e mais econômica para a produção em larga escala de aerogéis.

No processo de congelamento do gel, ocorre a modelagem do gelo, que nada mais é do que crescimento celular de cristais de gelo, relacionado ao desenvolvimento de uma rede dendrítica tipicamente na faixa de poucas dezenas de micrômetros. A morfologia dos cristais depende das condições de congelamento ou do protocolo específico de resfriamento utilizado (velocidade e pressão de resfriamento, principalmente) que impacta na estrutura do aerogel poroso final (ABDALLAH; TANNOUS; ABU-JDAYIL, 2024; ZAMAN *et al.*, 2020). Por exemplo, o congelamento rápido usando nitrogênio líquido ou propano líquido, tem sido usado para produzir aerogéis. Embora o resfriamento rápido com nitrogênio e propano produza aerogéis com estrutura superficial mais lisa e homogênea, o congelamento de sistemas aquosos de secagem a baixas taxas de resfriamento superam os seguintes obstáculos que são típicos: (1) presença de tensões de expansão rápida após cristalização, que resultam em trincas; (2) dificuldade de ampliação de escala e, (3) gradientes de temperatura dentro da amostra que induzem heterogeneidades e limitam as dimensões do material processado (ARBOLEDA *et al.*, 2013).

Além disso, a liofilização apresenta vantagens como baixo custo em relação a secagem supercrítica, alta segurança, limpeza e poluição limitada (LIU *et al.*, 2021). Na Figura 7 é possível observar diferenças estruturais de aerogéis preparados pelos diferentes métodos de secagem citados acima.

Figura 7. Métodos de secagem para formação de aerogéis. (a) secagem ao ar; (b) liofilização; (c) secagem supercrítica



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

Os aerogéis obtidos principalmente por processos convencionais de liofilização ou secagem ambiente, são altamente porosos e mecanicamente fortes, mas geralmente apresentam uma área superficial específica relativamente baixa (cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, com algumas exceções). Em geral, esses aerogéis, os quais são comumente referenciados como espumas, tipicamente exibem macroporos da ordem de 10 a $100 \mu\text{m}$, mas não possuem mesoporos proeminentes devido à compactação do material durante o crescimento do cristal de gelo (WU *et al.*, 2020). Embora existam inúmeros trabalhos que demonstrem aerogéis com a presença apenas de macroporos, também foi comprovado que é possível a obtenção de materiais mesoporosos com alta área superficial utilizando o congelamento de biopolímeros como celulose e quitina (BAUDRON *et al.*, 2019).

3.4 PROPRIEDADES DE AEROGÉIS E OLEOGÉIS E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO

Como visto anteriormente, os aerogéis são normalmente identificados pelas suas propriedades de textura – isto é, densidade aparente, área superficial específica, volume e tamanho de poros e morfologia interna. Ademais, eles apresentam outras propriedades que variam com a natureza química do seu precursor. Na Tabela 1 é apresentado um levantamento da literatura sobre as propriedades dos aerogéis de celulose e amido.

Tabela 1. Condições de processo e propriedades físico-químicas de alguns aerogéis de celulose e amido reportados na literatura.

Material precursor	Método de preparação	Propriedades	Aplicação	Autores
Celulose de resíduos de papel	Sonicação da mistura; liofilização e secagem a 120 °C para reticulação.	Porosidade: 99,4-97,2%; Absorção de óleo: 95 g/g Densidade: 0,012-0,033 g/cm ³ ;	Absorção de óleo	Feng et al. (2015)
Celulose nanofibrilada	Liofilização por pulverização	Porosidade: 98-99%; Área de superfície: 100 m ² /g; Condutividade: 0,018 W/m.K	Isolamento térmico	Jiménez-Saelices et al. (2017)
Nanofibra de celulose	Sol-gel, congelamento do hidrogel, liofilização	Diâmetro poro: 7,47 nm;	Encapsulação e entrega de fármacos	Bhandari et al. (2017)
Celulose microfibrilada	Sol-gel, congelamento do hidrogel, liofilização	Densidade: 5,1 g/cm ³ Porosidade: 99,58 %; Absorção de óleo: 130,1 g/g	Oleogels	Zhang et al. (2021)
Amido de batata	Sol-gel, Hidrogel-alcogel, secagem supercrítica (CO ₂)	Densidade: 0,3 g/cm ³ ; Área superfície: 160-250 m ² /g	Embalagem ativa	Zou e Budtova (2020)
Amido de milho	Adsorção com CO ₂ supercrítico	Área de superfície: 90 m ² /g	Carreador de vitaminas	De Marco et al. (2017)
Amido de batata	Gelatinização/Retrogradação/troca de solvente/secagem supercrítica (CO ₂)	Densidade: 0,46 g/cm ³ ; Área de superfície = 72 m ² /g; Volume de poro = 0,47 cm ³ /g	Entrega de fármacos	Mehling et al. (2009)
Batata, ervilha, milho, amilose pura	Gelatinização/Retrogradação/troca de solvente/secagem supercrítica (CO ₂)	Área de superfície= 88-240 m ² /g Condutividade=0,021–0,023 W/m.K	Isolamento térmico	Druel et al. (2017)
Amido de batata	Sol-gel, Hidrogel-alcogel, secagem supercrítica (CO ₂)	Densidade: 0,26 g/cm ³ ; Área de superfície: 67 m ² /g; Largura do poro : 13,4 nm; Volume do poro: 0,40 cm ³ /g	Encapsulação e entrega	Mohammadi e Moghaddas (2020)
Celulose	Sol-gel, Hidrogel, congelamento com N ₂ , liofilização	Densidade: 26,52 g/cm ³ ; Porosidade: 96,1 %; Elasticidade: 0,15 MPa a 70 % de deformação	Oleogel	Rong et al. (2021)

Celulose microcristalina e amido de milho (70%) de amilose	Misturas aquosas de celulose microcristalina e amido submetidas a pressão, seguida de lavagem com solução de NaOH e HCl e posterior liofilização	Absorção de óleo: ~11 g/g; Densidade: 0,125-0,151 g/cm ³ ; Porosidade: 90,1% a 91,8%	Absorção de óleo	Luo et al. (2019)
Amido de milho e celulose microcristalina	Sol-gel, Hidrogel-alcogel, secagem supercrítica (CO ₂)	Porosidade: 89-95% Densidade: 0,145-0,278 g/cm ³	-	Dogenski et al. (2020)
Amido ceroso e nanofibrilas de lignocelulose	Amido (3%) e celulose (3%) misturados e o hidrogel liofilizado.	Área de superfície: 0,9–6,5 m ² /g; Densidade: 0,157-0,490 g/cm ³ ; Elasticidade: 3,5 MPa	Avaliação das propriedades mecânicas e sorção de água	Ago et al. (2016)
Amido e quitosana	Hidrogel (amido dentado (27% de amilose), 55% de amilose e 72% de amilose na presença de 0, 0,50 e 0,75% em peso de quitosana) e secagem supercrítica de CO ₂	Área de superfície: 73,5-219,7 m ² /g; Densidade: 0,120-0,220 g/cm ³ ; Encolhimento volumétrico: 33,6-63,4%	Oleogel	Alavi et al. (2023)
Hidroxipropilmetilcelulose, carboximetilcelulose e outros polissacarídeos	Misturas aquosas com diferentes combinações secas por liofilização	Densidade: 0,0212-0,0334 g/cm ³ ; Porosidade: 97,62 – 98,62%; Absorção de óleo: 32,42-55,15 g/g; Retenção de óleo: 47,98-62,34%	Oleogel	Jiang et al. (2022)

Fonte: Autoria própria.

3.4.1 Propriedades de textura de aerogéis

A densidade aparente de aerogéis é calculada através da razão entre a massa da amostra e o seu volume aparente (medido a partir das dimensões do material). A porosidade é medida a partir da relação entre a densidade aparente do aerogel e a densidade teórica dos materiais puros (ARBOLEDA *et al.*, 2013). Os aerogéis de celulose exibem porosidades excepcionais (variando de 84,0 a 99,9%) e densidades notavelmente baixas (variando de 0,0005 a 0,35 g/cm³) (LONG; WENG; WANG, 2018). A microestrutura dos aerogéis geralmente é avaliada em termos da sua área superficial específica, volume e diâmetro dos poros e morfologia interna. Para determinar tais propriedades, as técnicas mais comumente aplicadas são a adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) partir das isotermas de sorção – em conjunto com os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), e imagens de microscopia eletrônica (DOGENSKI *et al.*, 2020). Os aerogéis de celulose apresentam áreas de superfície específicas significativamente grandes (10-975 m²/g) (LONG; WENG; WANG, 2018), dependendo do tipo, da fonte e do processo de produção, assim como aerogéis de amido (50-274 m²/g) (DRUEL *et al.*, 2017).

As diferenças na microestrutura dos aerogéis em diferentes estudos podem ser atribuídas a uma série de fatores, incluindo tipo, concentração, adição de novos componentes, condições de processo (ex.gelatinização/retrogradação), pressão, temperatura e método de secagem (ABDULLAH *et al.*, 2022; ZHU, 2019). Por exemplo, Kenar *et al.* (2014) relataram as densidades de 0,120–0,185 g/cm³ e áreas superficiais de 313-362 m²/g para os aerogéis feitos de complexos amido-palmitato de sódio usando secagem supercrítica de CO₂. Ubeyitogullari e Ciftci (2016) mostraram que as densidades de 0,05-0,29 g/cm³ e áreas superficiais de 52,6-59,7 m²/g foram obtidas para aerogéis à base de amido de trigo usando secagem supercrítica de CO₂.

Geralmente, uma menor concentração do material precursor está relacionada a uma maior área de superfície específica e maior porosidade. Ciftci *et al.* (2017) mostraram que o aerogel de nanofibras de celulose secos por secagem supercrítica e preparado com menor concentração (1% em peso de concentração de hidrogel) proporcionou a menor densidade de 0,009 g/cm³, a maior porosidade de 99% e a maior área superficial específica de 115 m²/g quando comparados aos liofilizados. De fato, durante o congelamento em água das soluções precursoras para posterior liofilização, os cristais de gelo nucleam, crescem e concentram o material em regiões intersticiais entre cristais, de modo que estruturas na forma de paredes celulares agregadas são formadas, o que provavelmente é incrementado durante a fase de

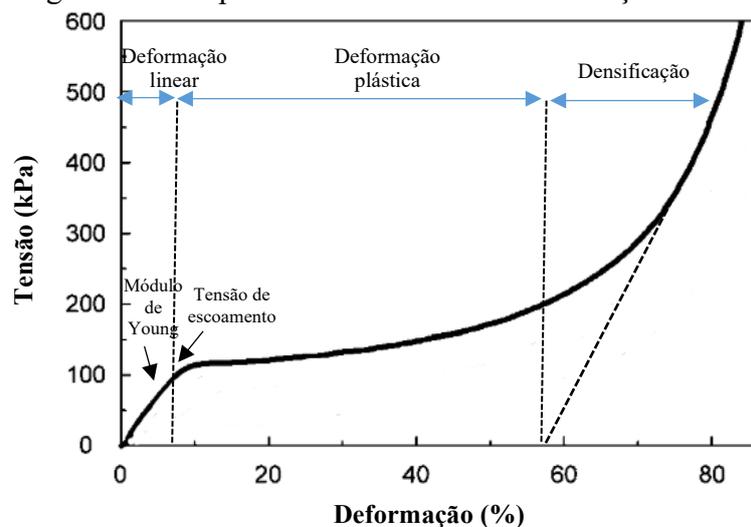
sublimação. Isso leva a uma redução na área superficial dos aerogéis liofilizados (SEHAQUI *et al.*, 2010).

3.4.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos aerogéis são importantes e impactam na sua aplicação, em especial no uso como absorventes. A resistência mecânica corresponde à durabilidade, elasticidade e potencial de regeneração dos aerogéis (ABDULLAH *et al.*, 2022). As propriedades mecânicas dos aerogéis baseados em biopolímeros, incluindo amido e celulose, têm sido determinadas principalmente através do teste de compressão uniaxial (DRUEL *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018). Nesse teste são obtidas curvas tensão vs deformação. Tais curvas são caracterizadas por três regiões típicas: elástica, plástica e de densificação, conforme ilustrado na Figura 8.

Na região elástica, a deformação do material é reversível e a tensão é diretamente proporcional à deformação e o coeficiente de proporcionalidade é o Módulo de Young (E), o qual é determinado pela inclinação dessa região na curva de tensão vs deformação. O ponto em que a curva deixa de ser linear é identificada como a tensão de escoamento, a qual refere-se à tensão na qual um material começa a deformar plasticamente. Na região plástica a deformação varia fracamente com a tensão e a estrutura do material começa a se deformar irreversivelmente até que atinge a região de densificação em que a tensão aumenta rapidamente e o material se adensa e colapsa quase completamente (ARBOLEDA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2017).

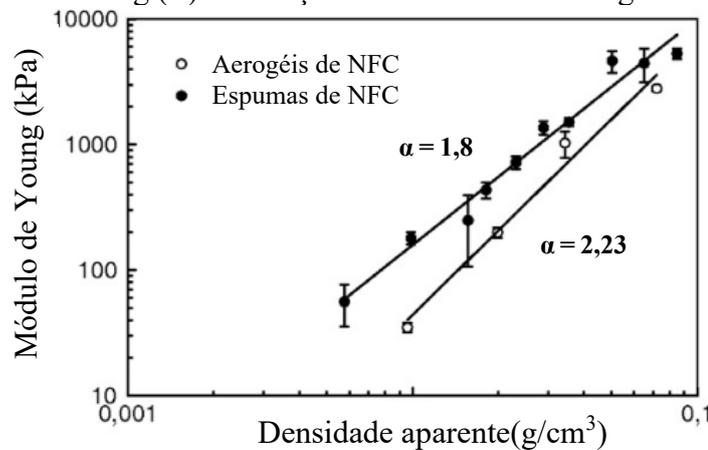
Figura 8. Exemplo de curva tensão vs deformação de aerogéis.



Fonte: Adaptado de SEHAQUI *et al.* (2010).

Após a compressão, os aerogéis de biopolímeros tendem a apresentar um comportamento mais plástico e menos frágil em comparação com os aerogéis inorgânicos. O módulo de compressão (E) geralmente depende da densidade de acordo com uma lei de escala simples ($E \sim \rho^\alpha$) para aerogéis, onde o expoente de escala α tipicamente variam de 1 a 4, dependendo do material e da estrutura da rede como mostrado na Figura 9 (SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011). Essa lei de potência permanece válida para os vários sistemas de aerogéis com $\alpha \sim 1,8$ para celulose, $\alpha \sim 4,5$ para pectina, $\alpha \sim 3,7$ para quitosana, $\alpha \sim 2,9$ para alginato e $\alpha \sim 2,7$ para aerogéis híbridos de sílica-biopolímero (ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 9. Módulo de Young (E) em função da densidade de aerogéis e espumas de NFC.



Fonte: Adaptado de SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND (2011).

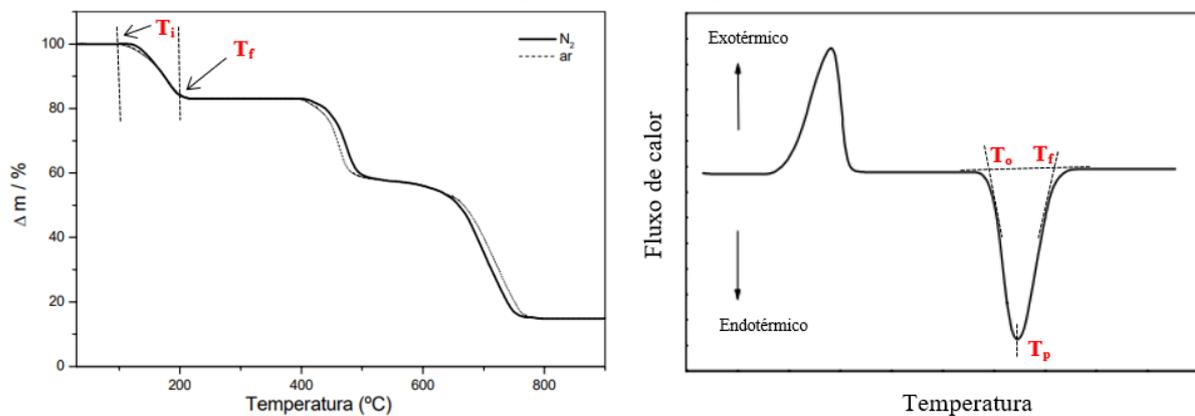
3.4.3 Propriedades térmicas de aerogéis

As propriedades térmicas dos aerogéis são geralmente avaliadas em termos de estabilidade térmica e condutividade térmica. A estabilidade térmica é determinada utilizando análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A TG é a técnica analítica que mede a variação de massa de uma amostra conforme a temperatura é aumentada de forma controlada. A amostra é aquecida em uma atmosfera inerte ou oxidante em uma termobalança, enquanto sua massa é monitorada. A Figura 10a mostra o exemplo de um termograma para o oxalato de cálcio, em que possível identificar a temperatura inicial (T_i) e final (T_f) e o intervalo de decomposição ($T_f - T_i$). Na DTG são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (IONASHIRO, 2005).

A DSC mede a diferença no fluxo de calor entre uma amostra e uma referência (geralmente um material inerte) enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura. Quando a amostra sofre uma transição térmica (como fusão, cristalização, transição vítrea, reação química), a quantidade de calor necessária para manter a amostra na mesma temperatura muda, o que é registrado pelo DSC, conforme ilustrado na Figura 10b, que fornece informações sobre as temperaturas de início – *onset* (T_o), de pico (T_p), e final (T_f) de um evento e define a energia requerida no evento, ou seja, a variação da entalpia (ΔH) (GABBOTT, 2008; IONASHIRO, 2005).

Figura 10. a) Curva TG do oxalato de cálcio com as temperaturas de início (T_i) e fim (T_f) (b) Ilustração esquemática das temperaturas de transição T_o (temperatura inicial ou *onset*), T_p (temperatura de pico) e T_f (temperatura final).



Fonte: Adaptado de IONASHIRO (2005).

A TG é mais sensível a mudanças na massa da amostra, enquanto a DSC é mais sensível à quantidade de calor absorvido ou liberado pela amostra. Ambas as técnicas são complementares e frequentemente são usadas juntas para obter uma compreensão mais completa das propriedades térmicas de um material.

A condutividade térmica é geralmente medida por técnicas como fio quente ou disco quente e análise de *laser flash* (ZHAO *et al.*, 2018). Essas técnicas envolvem a medição do fluxo de calor através do aerogel e a determinação da condutividade térmica com base na geometria e nas propriedades do material. A condutividade térmica é a soma das contribuições de condução, convecção e radiação através do sólido e do ar (LAVOINE; BERGSTRÖM, 2017). Recentemente, as aplicações potenciais dos aerogéis de celulose e amido estão relacionadas com a finalidade de isolamento térmico devido à sua condutividade térmica consideravelmente baixa da celulose ($\leq 0,026$ W/m.K) (ZAMAN *et al.*, 2020) e do amido ($\sim 0,21$ W/ m.K) (DRUEL *et al.*, 2017).

3.4.4 Cristalinidade e composição química de aerogéis

A cristalinidade dos aerogéis desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades mecânicas e térmicas (XIAO *et al.*, 2015) e pode ser determinada pela técnica de difração de raios X (DRX) (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). Após o processo de gelatinização durante a preparação do aerogel, a cristalinidade do amido é interrompida. Como resultado, os aerogéis de amido são principalmente amorfos com um pequeno grau de cristalinidade (por exemplo, 3–7%) (UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). Quanto à celulose, sua cristalinidade pode ser afetada pelos processos de produção (enzimático, químico, térmico etc), mas em menor grau devido a sua recalcitrância (PARK *et al.*, 2010). Possíveis alterações ou interações químicas dos aerogéis são normalmente determinadas pela técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a partir da identificação de grupos funcionais.

3.4.5 Capacidade de absorção de aerogéis, retenção de óleo e dureza de oleogéis

Em se tratando de materiais porosos como os aerogéis, muito se fala sobre o processo de sorção, no qual ocorre os processos de absorção e adsorção, simultaneamente. A adsorção é considerada um processo de superfície, e tem escala muito menor que o processo de absorção, que envolve a penetração do sorbato no material e sua retenção nos poros através de interações das moléculas com as paredes do sorvente. A sorção ocorre em um mecanismo de três fases, consistindo de difusão, ação capilar e aglomeração em estruturas porosas e rugosas do material (OLIVEIRA, 2017). A capacidade de absorção de aerogéis é medida basicamente imergindo o material no fluido de interesse e monitorando o seu peso em um determinado período. Quanto maior o seu peso após esse processo, maior será a sua capacidade de absorção.

No caso particular da estruturação de óleos por sorção, geralmente é medida, complementarmente, a capacidade de retenção de óleo pelos oleogéis, que é o quanto o material consegue reter o mesmo. Isso pode ser determinado após a centrifugação (geralmente acima de 8000 rpm por mais de 20 min) do material absorvido e remoção do sobrenadante. Em seguida, calcula-se a razão total entre o volume da amostra restante e o volume original (FLÖTER *et al.*, 2021; QIU; ZHANG; EUN, 2024). Aerogéis de celulose estão entre aqueles com maiores capacidades de absorção de óleo, consideravelmente maior que os de amido, devido a sua alta área de superfície e porosidade (ANTONINI *et al.*, 2019; BAO *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2015).

A “dureza” ou “firmeza” é um parâmetro crucial que influencia as propriedades mecânicas e funcionais de um material e é frequentemente utilizada para avaliar a maturação de frutas e dureza de géis (SZCZESNIAK, 1973). Essa propriedade é determinada por meio de testes de compressão ou penetração e é definida como a força necessária para comprimir o material até uma certa deformação. A variação na densidade e qualquer defeito ou não-homogeneidade da matriz, como bolsas de ar ou ingredientes adicionados, podem alterar a força de compactação (RODRIGUES, 2014).

Plazzotta, Calligaris e Manzocco (2019) produziram oleogéis a partir de moldes de aerogéis comparando diferentes tipos de secagem. Foi demonstrado que aerogéis secos com scCO₂ produziram oleogéis de κ-carragenina duros (firmeza de 61 N) e encolhidos, que apresentaram 80% de teor de óleo e ausência de liberação do mesmo. Os aerogéis liofilizados, por sua vez, permitiram a obtenção de oleogéis moles (2 N), com 97% de óleo, mas com alta liberação de óleo (49%). No mesmo trabalho, os autores ainda analisaram o efeito da adição de homogenato de alface na fase aquosa do hidrogel, o qual atuou como agente de enchimento inativo da rede para evitar o empacotamento de cadeias poliméricas durante a secagem com scCO₂. A introdução de homogenato de alface no sistema possibilitou a redução na contração e firmeza (10 N) dos oleogéis, que apresentaram 94% de teor de óleo e 5% de liberação de óleo. Com isso, foi possível demonstrar que as propriedades físicas dos oleogéis podem variar de acordo com a técnica de secagem e adição de outros componentes na microestrutura porosa das matrizes secas. Ademais, concluiu-se que estrutura de aerogel mais macia libera o óleo mais facilmente, em contrapartida o aerogel mais firme restringe a liberação do material impregnado.

3.5 AEROGÉIS DE CELULOSE E AMIDO PARA FORMAR OLEOGÉIS

Patel *et al.* (2013) propuseram pela primeira vez a abordagem indireta de produção de oleogel utilizando espuma de hidroxipropil metilcelulose (HPMC). A espuma de HPMC liofilizada com estrutura altamente porosa exibiu uma taxa de absorção de óleo próxima a 100 vezes o seu peso de óleo líquido e o material absorvido de óleo foi posteriormente cisalhado para formar um oleogel contendo 98% em peso de óleo líquido. Apesar de recente, esse método tem se mostrado promissor, ecologicamente correto e seguro, visto que a sua preparação envolve a formação de uma dispersão/solução em água, secagem e cisalhamento sem altas temperaturas, aditivos, produtos químicos agressivos ou agentes de reticulação (XU *et al.*, 2022). Até hoje, os estudos sobre oleogel a partir de biopolímeros estão, em parte, concentrados nos derivados de celulose: carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC) ou hidroxí

propilmetilcelulose (HPMC) (GRAVELLE; BARBUT; MARANGONI, 2012; JIANG *et al.*, 2022; NAELI *et al.*, 2020).

A fabricação bem-sucedida de oleogel via molde de aerogel foi relatada por Manzocco e colaboradores. Eles prepararam aerogel de β -carragenina usando secagem supercrítica e obtiveram oleogéis a partir da absorção de óleo nos moldes de aerogel, com capacidade absorptiva de mais de 80%, sem comprometer a integridade estrutural do material. Os resultados demonstraram que o teor e a retenção de óleo pelo oleogel dependiam da organização estrutural do aerogel, descrita pelo número de poros, tamanho e comprimento (MANZOCCO *et al.*, 2017).

Luo *et al.* (2019) produziram aerogéis de celulose microcristalina e amido de milho tratados com solução de uréia, secos por liofilização, e constataram que embora o amido tenha tido pouco efeito sobre a estabilidade térmica dos aerogéis, ele teve grande influência sobre a capacidade de absorção e nas propriedades viscoelásticas dos aerogéis.

No trabalho de Alavi *et al.* (2023) avaliou-se a influência do tipo de amido e da adição de quitosana em aerogéis para produção de oleogéis e constatou-se a melhor capacidade de estruturação do óleo pelos aerogéis obtidos de amostras de amido com maior teor de amilose e das amostras de aerogel suplementadas com quitosana em comparação com aquelas preparadas a partir de amido dentado (menos amilose) e aquelas sem adição de quitosana. Ademais, o compósito amido/quitosana apresentou maiores índices de consistência, atribuído ao aumento da macroporosidade, e capacidade de estruturação do óleo superior aos aerogéis de amido puro.

Wang *et al.* (2023) comparou diferentes metodologias para produzir oleogels de éteres de celulose: a abordagem do molde de emulsão e a abordagem do molde de espuma foram investigadas para preparar oleogéis com hidroxipropilmetilcelulose e metilcelulose como agente gelificante em três diferentes concentrações de óleo. Em resumo, eles mostraram que a estrutura do oleogel foi mais afetada pelo método de obtenção do oleogel e o teor de óleo do que pelo tipo de celulose. Shan *et al.* (2024) produziram aerogéis compósitos de carboximetilcelulose de sódio e isolado proteico de soja como moldes de oleogéis com excelente capacidade de absorção de óleo (53,8 g/g aerogel), capacidade de retenção de óleo (77,8%) e estabilidade térmica.

Diante do exposto acima, pode-se verificar que, de fato, as pesquisas envolvendo oleogéis de polissacarídeos estão em grande parte concentrados nos derivados de celulose. Tendo isso em vista, esse trabalho visa avaliar as propriedades do aerogéis puros e compósitos preparados a partir de celulose microfibrilada (MFC) de algodão e amido, bem como os oleogéis produzidos indiretamente por eles através da absorção de óleo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O algodão hidrofílico comercial foi obtido da marca Farol (Minas Gerais, Brasil). O amido de batata (referência do produto: S2004) foi adquirido da Sigma Aldrich (Bangalore, Índia). O óleo de soja foi comprado no mercado local. Água destilada foi utilizada para o preparo dos hidrocoloides. Os demais reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico.

4.2 METODOLOGIA

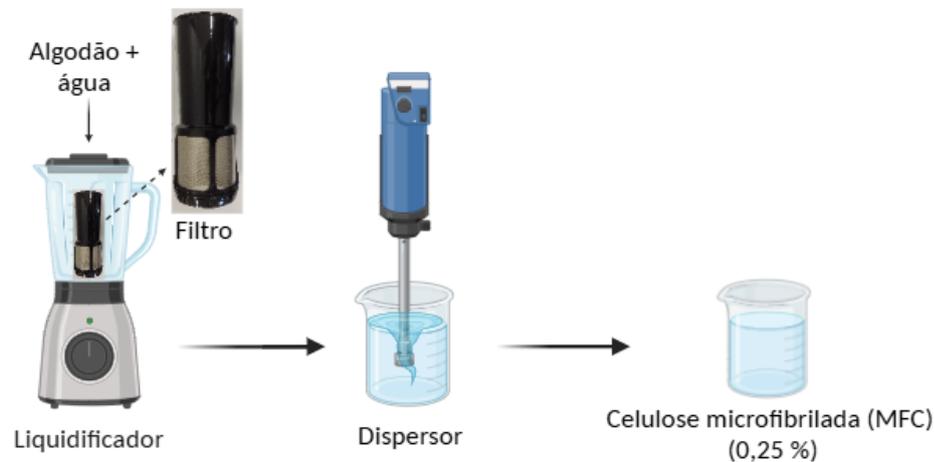
4.2.1 Preparação dos aerogéis e oleogéis

4.2.1.1 Produção da celulose microfibrilada (MFC)

A obtenção da celulose microfibrilada (MFC) a partir de algodão foi realizada por método mecânico. Dessa forma, foi produzida uma suspensão aquosa de celulose com a concentração de ~ 0,25% em massa. Segundo o trabalho de Cheng et al. (2017), essa concentração de celulose de algodão proporciona boa capacidade absorviva do aerogel para diferentes solventes. Outros autores também já mostraram que concentrações mais baixas de celulose são preferíveis para produção de aerogéis, pois concentrações mais altas formam redes mais compactas e menos porosas (FENG et al., 2015; JIMÉNEZ-SAELICES et al., 2017).

Inicialmente o algodão foi cortado em pedaços quadriculados de cerca de 1 cm com o auxílio de uma tesoura para facilitar a quebra das fibras na etapa seguinte, na qual o algodão, adicionado de água, foi cisalhado no liquidificador com filtro acoplado (BRITANIA, BLQ1280, 1150W). Feito isso, foi-se adicionando o algodão cortado aos poucos no liquidificador e a mistura foi então cisalhada até que não houvesse mais partes maiores do algodão, nem aglomerados de celulose. Cabe destacar que a quebrar no liquidificador foi auxiliada pelo filtro acoplado ao mesmo, o qual facilitou a separação das fibras. Por fim, a mistura parcialmente quebrada, foi reduzida a fibras menores com a utilização do dispersor de alto cisalhamento (Ultra-Turrax, IKA, T25 D S32), em 10 ciclos de 5 min na velocidade de 18.000 rpm (Figura 11).

Figura 11 - Esquema do processo mecânico de produção de celulose microfibrilada.

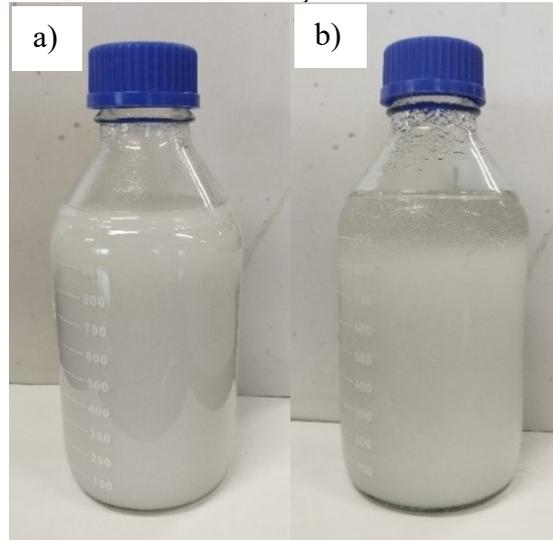


Fonte: Elaborado pela autora em BioRender.com.

Durante a última etapa do cisalhamento, utilizando o dispersor de bancada, observou-se a aglomeração de algumas fibras, as quais se entrelaçaram, dificultando a desintegração das nanoestruturas de celulose. Isso se deve às características da própria fibra de algodão, a qual apresenta aspecto contorcido e convolucional, além de possuir alta razão de aspecto. Além disso, verificou-se que o próprio funcionamento do dispersor colabora para o entrelaçamento das fibras, caso sejam suficientemente longas, de modo que as fibras são “puxadas” pelo rotor e a velocidade circunferencial elevada forma um redemoinho, o qual causa esse enlace das fibras. Ademais, verificou-se que, com o aumento da energia cinética da suspensão durante o cisalhamento, o eixo de rotação do equipamento se sobreaquece, por isso foi necessário fazer pausas durante o processo e/ou resfriar o recipiente. Ademais, cabe salientar que o dispersor apresenta boa capacidade de ruptura da maior parte das fibras em suspensão, embora seja um tanto contraproducente pelo fato de agregar uma parte das fibras e entrelaçá-las. No entanto, esse obstáculo pôde ser superado, intercalando o liquidificador (com o filtro acoplado) e o dispersor, pois assim as fibras vão se partindo em fibras cada vez menores e entrelaçando menos umas nas outras.

Ao término do cisalhamento no dispersor, notou-se uma diminuição considerável do comprimento das fibras de algodão. As fibras milimétricas que predominavam antes da desfibração mecânica deram origem a fibras com escala micrométrica. Ao término do processo, a suspensão de celulose se mostrou relativamente homogênea (Figura 12a). Observou-se que as microfibras decantaram após um período de cerca de 24h, notando-se ainda uma ligeira turvação da fase líquida, evidenciando a produção de nanoestruturas de celulose (Figura 12b).

Figura 12 – a) suspensão de celulose após desfibrilação com dispersor e (b) no dia seguinte a desfibrilação.



4.2.1.2 Produção dos aerogéis

A primeira etapa da produção do aerogel foi a gelatinização do amido: amido de batata solúvel foi dispersado manualmente em água destilada com uma espátula na proporção de 4%. A solução aquosa de amido foi obtida por aquecimento à 70 °C com agitação constante em banho maria por 30 min, conforme metodologia adaptada de Teles et al. (2021). A solução de amido foi então resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, a mesma foi misturada com a dispersão de celulose (produzida conforme descrito no item anterior) em proporções pré-estabelecidas, congelado e, por fim, liofilizado, resultando em um material com estrutura porosa tridimensional. Cerca de 30 a 35 g das dispersões foram caracterizadas após a sua preparação quanto ao teor de sólidos, determinado gravimetricamente a partir da secagem em estufa de convecção (Marconi, MA 035) por 24h a 105 °C.

Além do aerogel de amido (S100C0) e celulose (S0C100) puros, foram preparados os compósitos: S20C80, S50C50 e S80C20, contendo 20%, 50% e 80% de amido, respectivamente. Para formar esses compósitos, os dois polímeros foram misturados naquelas proporções com o auxílio do dispersor na velocidade de 10.000 rpm por 1 minuto. A mesma etapa de homogeneização foi feita para os hidrogéis de amido e celulose puros. Em seguida, os hidrogéis formados 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 quatro horas no freezer a -80 °C. Por fim, o material foi seco em liofilizador (LIOTOP, K120) por 96h a uma pressão < 300 µHg.

4.2.1.3 Produção dos oleogéis

Os oleogéis foram obtidos pela via indireta a partir da sorção de óleo de soja pelos monólitos de aerogéis. Inicialmente, foi feito um teste da cinética de absorção para verificar o tempo de saturação dos aerogéis. Dessa forma, os monólitos de aerogéis com massa registrada em balança de precisão foram expostos a uma quantidade de óleo de soja. O aerogel foi removido do óleo em determinados intervalos de tempo para verificação da sua massa. Durante essa remoção, foi aguardado um tempo de 30 segundos no qual o aerogel ficou suspenso sobre o óleo para escorrer. Decorrido esse tempo, o aerogel foi pesado e sua massa registrada. Em geral, dentro de 5 minutos de imersão, o processo de absorção atingiu o equilíbrio para formar os oleogéis, sendo mais rápido para os aerogéis mais porosos.

4.2.2 Caracterizações dos materiais

4.2.2.1 Densidade, porosidade e encolhimento volumétrico

A densidade aparente (ρ_a) dos monólitos de aerogel foi determinada medindo a massa (m) e o volume (V) dos mesmos. O volume foi calculado a partir das dimensões do material. Cada amostra foi medida três vezes, sendo tomado o valor médio. A densidade aparente foi calculada pela Equação (1):

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

A porosidade foi calculada a partir de ρ_a e ρ_b de acordo com a Equação (2):

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times 100 \quad (2)$$

Onde, ρ_a é a densidade do aerogel e ρ_b é a densidade dos biopolímeros, no caso uma média entre a densidade da celulose e do amido de batata. A densidade ρ_b foi calculada de acordo com a seguinte fórmula, também utilizada por Paulauskiene, Uebe e Ziogas (2021):

$$\rho_b = \frac{1}{\left(\frac{w_{celulose}}{\rho_{celulose}} + \frac{w_{amido}}{\rho_{amido}}\right)} \quad (3)$$

Onde $w_{celulose}$ é a fração mássica da celulose e w_{amido} é a fração mássica do amido no aerogel, $\rho_{celulose}$ 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 $1,50 \text{ g.cm}^{-1}$ (CHENG *et al.*, 2017) e a densidade do amido de batata é igual a $1,45 \text{ g.cm}^{-1}$ (PAULAUSKIENE *et al.*, 2022).

O encolhimento volumétrico (*EV*) dos aerogéis foi medido pela variação do volume das amostras antes e após liofilização. O diâmetro e a altura das dispersões aquosas foram medidos antes da secagem, bem como os dos aerogéis após a secagem, e os respectivos volumes, V_d e V , foram calculados. Cada amostra foi medida três vezes e o valor médio foi tomado. O cálculo foi feito de acordo com a Equação (4):

$$EV = \frac{V_d - V}{V_d} \times 100\% \quad (4)$$

4.2.2.2 Área superficial específica

A área superficial dos aerogéis foram determinadas por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 usando o equipamento Autosorb iQ Station 2 da Quantachrome Instruments. Os aerogéis foram preparados e moldados em formatos adequados para a análise, de modo que coubessem no tubo de vidro de 9 mm. Depois, as amostras de cerca de 0,003 - 0,05 g foram acondicionados no tubo de vidro e submetidos à degaseificação à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h antes da análise. As curvas de sorção foram obtidas pelo equipamento e os valores de área superficial específica foram determinados pelo software Autosorb®, pelo método de BET (SING *et al.*, 1985).

4.2.2.3 Morfologia interna

A morfologia da celulose microfibrilada (MFC) foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A dispersão aquosa de celulose foi diluída, sonicada, sedimentada. Inicialmente o material foi sonicado em banho ultrassônico da marca Unique, modelo USC 2800, durante 10 minutos. Em seguida, cerca de 1 mL da amostra foi diluída em 25-50 mL de água destilada, e novamente sonicada por 10 minutos. Por fim, a amostra sedimentou por 10 min. Uma gota da dispersão aquosa foi depositada em uma grade de cobre de 400 mesh recobertas com filmes finos de parlódio e carbono, e armazenadas em dessecador por 24 horas para secar. As imagens de MET foram obtidas com microscópio de transmissão da marca ZEISS, modelo SIGMA HV, com 30 kV.

A morfologia da superfície dos aerogéis foi analisada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo SIGMA HV, com 5kV. Para isso, as amostras

foram preparadas fraturando-as com o auxílio de uma espátula. Antes das análises, os fragmentos dos aerogéis foram fixados em *stubs*, com fita de carbono, e a sua superfície foi metalizada com ouro via *sputtering* em metalizador da marca Quorum Techonolgies, modelo QT150T-ES. As camadas de ouro depositadas tinham uma espessura de 12 a 15 nanômetros.

4.2.2.4 Cristalinidade

A estrutura cristalina do aerogel foi identificada por difração de raios X (Bruker, D8 FOCUS). Radiação dispersa foi detectada na faixa de 2θ , de 4° a 40° , com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e incremento de $0,02^\circ$. O índice de cristalinidade foi calculado utilizando o método empírico proposto por Segal et al. (1959) com base na equação (5):

$$IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Onde I_{002} é a intensidade máxima de difração da rede (002) e I_{am} é a intensidade do halo amorfo em $2\theta = 18^\circ$ (SEGAL et al. 1959).

4.2.2.5 Infravermelho com transformada de Fourier

Os aerogéis puros e compósitos foram analisados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Affinity-1). As amostras foram previamente secas em estufa (60°C , 24 h), em seguida cada amostra foi misturada com KBr (~ 200 mg) e prensadas no formato de pastilhas. Os espectros no infravermelho dos aerogéis foram registrados na faixa de número de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras à temperatura ambiente.

4.2.2.6 Propriedades térmicas

Os aerogéis foram analisados por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) de forma simultânea (SDT Q600, TA Instruments, Estados Unidos), usando panelas de alumina e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25°C a 600°C sob atmosfera de nitrogênio ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.2.2.7 Propriedades mecânicas

Amostras de aerogel e oleogel foram testadas em uma máquina universal de ensaios (Arotec, WDW-20E) com célula de carga de 500 kg e sonda cilíndrica de 160 mm a uma taxa de 1 mm/min. Os corpos de prova cilíndricos foram preparados de acordo com a norma ASTM 1621-16 (diâmetro 20-25 mm e altura 10-15 mm). Os aerogéis foram comprimidos até que a deformação atingisse 60%. Os ensaios foram realizados em condições ambientes (23 °C) e 60 - 70% de umidade relativa.

Os dados foram registrados e apresentados como curvas padrão tensão-deformação, a partir das quais foram calculados o módulo de elasticidade, a resistência ao escoamento e a resistência à compressão. A firmeza foi determinada como sendo a força máxima necessária para 30% de deformação nos corpos de prova (ABDOLLAHI; GOLI; SOLTANIZADEH, 2019).

4.2.2.8 Capacidade de absorção e retenção de óleo

A capacidade de absorção do óleo é quantificada como a razão entre a massa de óleo absorvido e a massa do aerogel. Os aerogéis foram pesados com precisão e imersos em óleo de soja por 5 minutos, duração determinada em testes preliminares para atingir o equilíbrio. Após a imersão, as amostras foram recuperadas e deixadas escorrer naturalmente por 30 segundos para remover o excesso de óleo superficial. Posteriormente, os oleogéis resultantes foram prontamente repesados. A capacidade de absorção de óleo dos aerogéis foi medida pela equação (6):

$$\text{Capacidade de absorção (g/g)} = \frac{(M-M_0)}{M_0} \quad (6)$$

A capacidade de retenção de óleo foi medida usando a abordagem relatada por Manzocco et al (2017) com pequenas modificações. A amostra de aerogel absorvido de óleo foi pesada e, em seguida, centrifugada a 9.000 rpm por 20 min em um tubo centrífugo de 15 mL, que continha um pedaço de papel absorvente. A capacidade de retenção de óleo foi calculada pela equação (7):

$$\text{Capacidade de retenção de óleo (\%)} = \frac{m_0}{m_1} \times 100 \quad (7)$$

onde m_0 e m_1 representam o peso do óleo líquido no aerogel após e antes da centrifugação, respectivamente.

4.2.3 Análise estatística

O *software* utilizado para as análises estatísticas foi o Past (versão 4.10). Os dados foram apresentados como média \pm desvio padrão e as análises foram realizadas pelo menos em triplicata. Para fins de comparação entre as formulações dos aerogéis e dos oleogéis com diferentes estruturantes e suas misturas, foi realizada análise de variância (ANOVA) e foi aplicado o teste de Tukey com $p < 0,05$, para comparação das médias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES DE TEXTURA DOS AEROGÉIS

Aerogéis de celulose e amido foram obtidos puros (S0C100 e S100C0, respectivamente) e compósitos (S20C80, S50C50, S80C20), apresentando aparência relativamente homogênea e bom manuseio. As propriedades texturais – densidade aparente, porosidade, área superficial específica e encolhimento volumétrico – dos aerogéis puros e compósitos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos aerogéis puros e compósitos de celulose e amido.

Amostra	Teor de sólido (%)	ρ_0 (g/cm ³)	P (%)	EV (%)	Sa[BET] (m ² /g)
S0C100	0,25	0,0029 ± 0,0001 ^a	99,8 ± 0,2 ^a	30,5 ± 0,5 ^a	52,4
S20C80	1,00	0,0134 ± 0,0004 ^b	99,1 ± 0,3 ^b	31,2 ± 1,5 ^a	-
S50C50	2,13	0,0300 ± 0,0007 ^c	98,0 ± 0,5 ^c	33,1 ± 1,5 ^a	26,6
S80C20	3,25	0,0468 ± 0,0005 ^d	96,8 ± 0,2 ^d	33,7 ± 0,4 ^a	-
S100C0	4,00	0,0558 ± 0,0024 ^e	96,2 ± 0,2 ^e	33,0 ± 1,9 ^a	6,9

ρ_0 = densidade aparente; P = porosidade; EV = encolhimento volumétrico; Sa = área superficial específica. Letras diferentes na mesma coluna para cada amostra são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

A densidade aparente dos aerogéis variou entre 0,0029 e 0,0558 g/cm³ e a porosidade entre 96,2 e 99,8%. Como esperado, um menor teor de sólidos na dispersão aquosa usada para produzir os aerogéis resultou em uma estrutura menos densa e mais porosa. Essa relação inversa entre teor de sólidos e porosidade pode ser explicada pelo aumento das ligações com aumento do teor de sólidos entre amido e celulose em um mesmo volume. Utilizando celulose microcristalina e amido de milho, Luo et al. (2019) obteve aerogéis puros e compósitos por liofilização com densidades na faixa de 0,125 e 0,151 g/cm³ e porosidade de 90,2% para celulose pura. Aerogéis compósitos de nanocelulose e proteína de soja liofilizados apresentaram densidades entre 0,111 e 0,115 g/cm³ e porosidades entre 92 e 92,7% (ARBOLEDA et al., 2013).

Na produção de aerogéis também é comum observar uma diminuição no volume em comparação a solução precursora. Isso se deve a vários fatores, como o processo de secagem, a composição e o grau de gelificação do hidrogel. Assim, a retração volumétrica pode ser utilizada como um indicativo macroscópico da estabilidade da matriz polimérica durante a produção de aerogel (MEHLING *et al.*, 2009). A retração volumétrica de todos os aerogéis foi relativamente próxima, variando de 30,5% a 33,0%. Além disso, é possível verificar nos

aerogéis com maiores teores de celulose uma menor redução volumétrica, o que pode ser explicado pela maior distância entre as fibras na matriz aquosa, levando à formação de redes interligadas mais abertas.

Além disso, a área superficial específica de alguns aerogéis foi determinada por adsorção de N₂ e aplicando-se a equação de Brunauer - Emmett - Teller (BET). Os resultados da área superficial específica do BET estão incluídos na Tabela 2. Os valores de área superficial específica dos aerogéis puros e compósitos de celulose e amido variaram entre 6,9 (amido puro) e 52,4 m²/g (celulose pura), condizentes com aqueles reportados na literatura para aerogéis secos por liofilização (14 - 42 m²/g) (SEHAQUI *et al.*, 2010). Em outro trabalho, os aerogéis de celulose apresentaram uma área superficial específica de 66 m²/g (PÄÄKKÖ *et al.*, 2008). Baudron *et al.* (2019) encontrou valores de área superficial específica para aerogéis de amido que não passaram de 7,7 m²/g, correspondente a concentração de 5% de amido. Observa-se, com isso, que a área de superfície específica dos aerogéis são inversamente proporcionais ao teor de sólidos. De fato, o aumento da concentração da solução precursora resulta em um aumento da densidade com estrutura menos porosa e, portanto, com menor área superficial. Essa relação inversa já foi demonstrada em outros trabalhos (CIFTCI *et al.*, 2017; PÄÄKKÖ *et al.*, 2008; SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011).

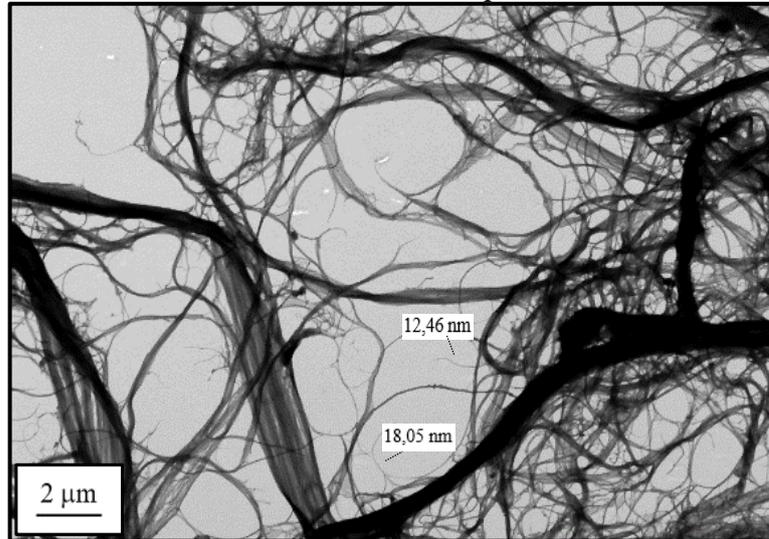
5.2 MORFOLOGIA INTERNA DOS AEROGÉIS

Para avaliar a celulose microfibrilada (MFC) obtidas pela desfibrilação mecânica, foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as quais são apresentadas na Figura 13. Observa-se que o processo mecânico de desfibrilação foi efetivo, resultando na fibrilação da parede celular das fibras de algodão, obtendo-se nanoestruturas com diâmetros a partir de 12 nm. A largura das fibras diminuiu de dezenas de micrômetros para nanômetros. Em trabalhos recentes, pesquisadores isolaram nanofibras de celulose a partir de algodão, por meio de processo mecânico de *blending*, permitindo a obtenção de nanofibras com largura média de 15 nm e alguns micrômetros de comprimento (CHEN *et al.*, 2014; UETANI; YANO, 2011).

Por outro lado, fibras mais espessas (cerca de 2 µm) também são observadas na Figura 13. Isso mostra que, de fato, o processamento mecânico produz fibras com baixa homogeneidade, o que é uma das problemáticas envolvendo esse tipo de processo. Também é possível observar que as fibras apresentam alta razão de aspecto, o que facilita a formação de redes e o emaranhamento das mesmas. Isso ilustra uma das principais dificuldades na produção

de nanoestruturas pelo método mecânico, pois com a homogeneização e o movimento rotacional dos equipamentos (liquidificador e dispersor), especialmente o dispersor, o entrelaçamento é favorecido.

Figura 13 - Imagens obtidas da microscopia eletrônica de transmissão da suspensão de celulose microfibrilada obtida por cisalhamento.

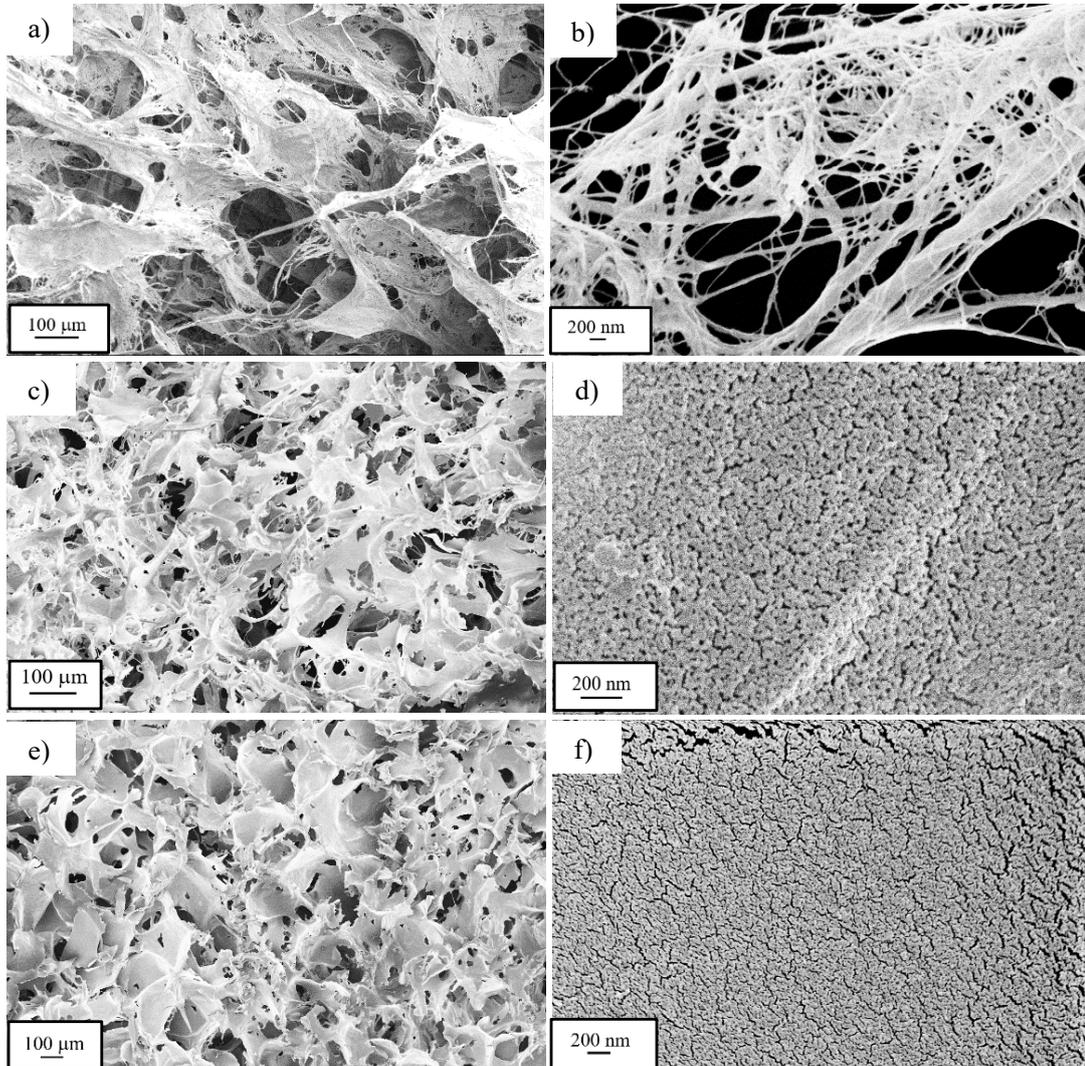


A microestrutura dos aerogéis é influenciada não só pelo gel precursor, mas também é afetada pela formação de cristais de gelo durante o congelamento e pela secagem (ABDULLAH *et al.*, 2022). Os cristais de gelo comprimem a rede de gel e, quando sublimados, deixam espaços de ar que constituem os poros do material. A morfologia dos aerogéis de celulose obtidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e um conjunto representativo de imagens de MEV dos aerogéis é mostrado na Figura 14.

O aerogel de celulose pura (Figura 14a) tem a forma de redes tridimensionais formadas ao mesmo tempo por estruturas no formato de placas e semelhantes a redes, o que é justificado pela ação de forças capilares e ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila durante o congelamento e a liofilização. Ademais, a estrutura em forma de rede é influenciada pela concentração de celulose no aerogel. De fato, Chen *et al.* (2011) mostraram que hidrogéis com concentrações de celulose menores que 0,2% resultam em aerogéis de estrutura tridimensional, que lembram teias de aranha, enquanto que nas concentrações acima de 0,5% os aerogéis exibem estruturas bidimensionais lamelares. As nanofibras de celulose são flexíveis e se entrelaçam umas às outras, criando redes mesmo em baixas concentrações (JIMÉNEZ-SAELICES *et al.*, 2017). Além disso, a Figura 14b mostra que o aerogel de celulose possui uma estrutura macroporosa, composta também por micro/mesoporos internos, os quais são formados por microfibras com diâmetros variados. Ademais, essa estrutura em forma de rede torna a

estrutura do aerogel de celulose mais porosa e menos densa, visto que a estrutura tridimensional composta pelas microfibras de celulose interligadas libera mais espaços a serem preenchidos por ar.

Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura dos aerogéis S0C100 (a,b) S50C50 (c,d) S100C0 (e,f).



Nos aerogéis com concentrações iguais de amido e celulose (Figura. 14c), observam-se estruturas conglutinadas com fibrilas embutidas na matriz do amido, como demonstrado por Yildirim *et al.* (2014) e isso possivelmente permitiu que as fibras de celulose fossem revestidas e protegidas das forças capilares durante o congelamento e secagem. Por outro lado, nos aerogéis de amido puro (Figura 14d), há estruturas mais compactas e densas, em formato de folhas ou placas.

As estruturas semelhantes a folhas são geralmente atribuídas ao crescimento lento de cristais de água que comprimem a rede de gel em agregados planares (BAUDRON *et al.*, 2019).

De acordo com Chen *et al.* (2014), a microestrutura dos aerogéis está relacionada com a viscosidade do gel, de modo que géis menos viscosos possuem menor resistência à formação de cristais de gelo, permitindo a formação de camadas de gelo lamelar. Ademais, as microestruturas de aerogéis de amido secas por liofilização, diferem daquelas preparadas por secagem supercrítica com CO₂, as quais geralmente apresentam estruturas fibrilares (MEHLING *et al.*, 2009; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016).

Observa-se ainda, nas Figuras 14d e f, algumas rachaduras visíveis nos aerogéis contendo amido, provavelmente formadas para aliviar a tensão induzida pelo encolhimento durante a liofilização (KENAR *et al.*, 2014). Essas fissuras, verificadas nas estruturas semelhantes a placas de amido, com larguras de alguns nanômetros, podem ser ao mesmo tempo fonte de mesoporos (isto é, poros com diâmetros entre 2-50 nm) e de fragilidade estrutural nesses aerogéis. Ademais, o formato semelhante a placas do aerogel de amido reduz a sua porosidade e aumenta sua densidade uma vez que a disposição das placas facilita uma maior compactação do material durante o processo de secagem, o que reduz os espaços vazios no aerogel.

A morfologia dos aerogéis pode ter grande influência nas propriedades macrofísicas do material. Uma estrutura mais densa e microporosa pode resultar em melhores propriedades compressivas, principalmente devido à forte ligação intermolecular (WANG; CHEN; NAGUIB, 2021). Além disso, materiais com alta porosidade são geralmente mais desejáveis para a imobilização efetiva de substâncias ativas, óleos e fármacos, o que pode ser útil em uma variedade de aplicações envolvendo absorção de óleo, liberação controlada e nutrição (CHEN; ZHANG, 2020; LI, J. *et al.*, 2022). Assim, o arranjo estrutural capaz de aprisionar e reter óleo depende do equilíbrio entre densidade e porosidade, de modo que o aerogel deve ser poroso de tal forma que possa absorver uma grande quantidade de óleo e suficientemente denso e coeso para retê-lo.

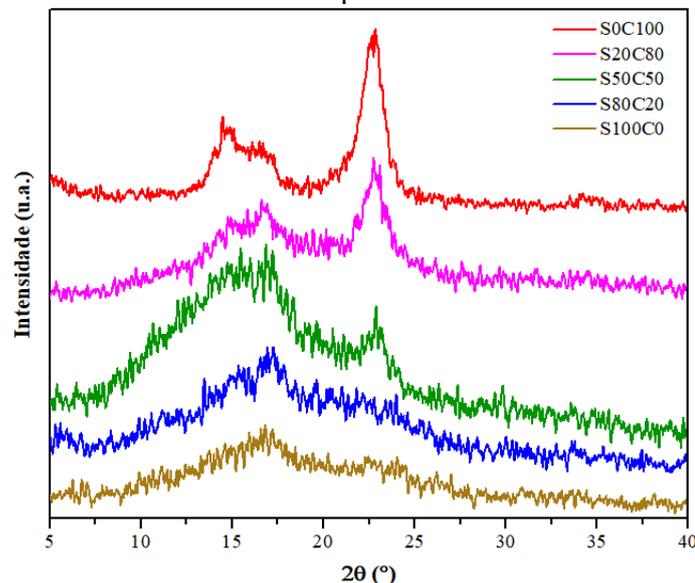
5.3 CRISTALINIDADE DOS AEROGÉIS

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos aerogéis são apresentados na Figura 15 e é possível observar algumas diferenças entre os aerogéis com respeito a cristalinidade. Como esperado, o material celulósico puro apresenta picos de difração referentes à presença de uma estrutura cristalina a $2\theta \approx 22,9^\circ$ devido ao plano cristalino (200), e os picos de sobreposição -110 e 110 ($14,8^\circ$ e $16,7^\circ$, respectivamente), característicos do polimorfo de celulose I (NINDIYASARI *et al.*, 2015).

Os valores do IC (Índice de Cristalinidade), calculados de acordo com o método de Segal, foram 53,8%, 25,7%, 6,2%, 0% e 0% para a amostra S0C100, S20C80, S50C50, S80C20 e S100C0 respectivamente. Esses dados permitem fazer uma rápida comparação entre os aerogéis e mostram que a cristalinidade dos mesmos diminui com a adição de amido, o qual é amorfo nos aerogéis, devido à ruptura dos grânulos durante o processo de gelatinização (WANG *et al.*, 2015).

A cristalinidade dos materiais em geral, e dos aerogéis em particular, pode influenciar suas demais propriedades, como resistência mecânica e térmica. Aerogéis de amido, possuindo menor cristalinidade, tendem a ser menos resistentes mecanicamente, pois possuem uma estrutura desordenada e com maiores pontos de fraqueza onde a tensão pode se concentrar, levando a ruptura do material sob pressão. Já os aerogéis de celulose, por possuírem regiões cristalinas, as quais funcionam como pontos de ancoragem, possuem um esqueleto estrutural robusto que pode suportar cargas maiores sem se romper. Com relação a resistência térmica, regiões cristalinas, de modo geral, são menos propensas a degradação térmica, pois as ligações intermoleculares são mais fortes e requerem mais energia para serem quebradas.

Figura 15 - Padrões de difração de raios X (DRX) obtidos para os aerogéis puros e compósitos.



5.4 INTERAÇÃO QUÍMICA ENTRE OS BIOPOLPOLÍMEROS

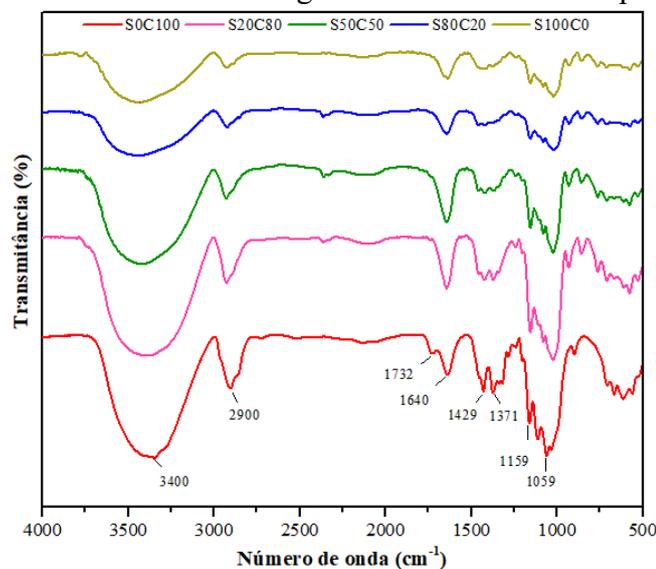
Forças físicas como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e emaranhamentos entre polissacarídeos são fatores essenciais para estruturar o óleo (JIANG *et al.*, 2021). A interação dos polissacarídeos foi explorada por FTIR, e Figura 16 mostra os espectros de FTIR obtidos para os aerogéis puros e compósitos de celulose e amido. Apesar de

pequenas diferenças entre eles, os espectros de FTIR dos aerogéis foram bastante semelhantes para todas as amostras de aerogel, mostrando variações sutis na região do fingerprint (1.640-700 cm^{-1}), o que indica boa miscibilidade e apenas uma interação física entre os biopolímeros.

Bandas características foram detectadas a 3400 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , e foram atribuídas a vibrações de estiramento O–H e C–H, respectivamente. Um pico de 1732 cm^{-1} foi observado no espectro da celulose pura, o que é atribuído ao estiramento C=O, no grupo éster. A banda em 1640 cm^{-1} foi relacionada com as vibrações de flexão da água adsorvida (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014). A banda em 1429 cm^{-1} é atribuída a vibração de deformação de CH₂ que é um tipo da "banda de cristalinidade" da celulose (NORDIN *et al.*, 2018). O pico acentuado em 1371 cm^{-1} reflete deformações assimétricas C–H. A banda a 1159 cm^{-1} corresponde ao estiramento C–O–C da ligação β -1,4-glicosídica (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014). Uma banda afiada e forte a 1059 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C–O na celulose, hemicelulose e lignina ou estiramento C–O–C na celulose e hemicelulose (LI *et al.*, 2013). A vibração C–H da celulose, que corresponde à ligação β -glicosídica, ocorre em 895–901 cm^{-1} (TRACHE *et al.*, 2016).

Em polímeros semicristalinos, a intensidade dos picos é diretamente proporcional ao grau de cristalinidade do polímero (MALLAPRAGADA; NARASIMHAN, 2006). De fato, a diminuição da intensidade dos picos de aerogel com a adição de amido pode ser explicada pelo revestimento das fibras de celulose pela matriz de amido e, como o amido nos aerogéis é amorfo, esse revestimento resulta em perda de cristalinidade do aerogel e, conseqüentemente, observa-se um pico menos intenso.

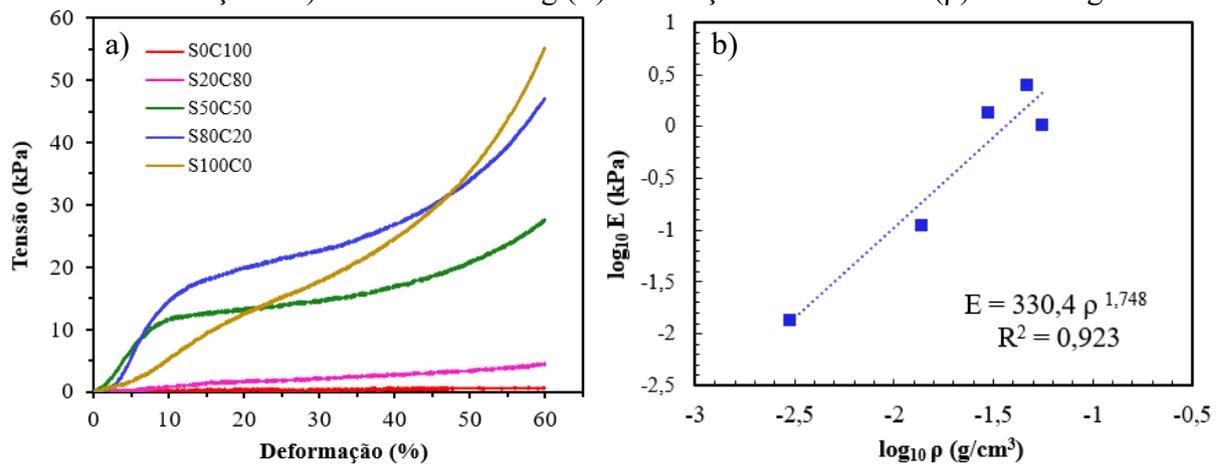
Figura 16 - Espectros de FTIR dos aerogéis de celulose e amido puros e compósitos.



5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AEROGÉIS

A curvas tensão vs deformação obtidas a partir do ensaio de compressão dos aerogéis estão apresentadas na Figura 17a. Essas curvas mostraram um comportamento característico de material poroso, com a presença das três regiões normalmente encontradas para os aerogéis à base de biopolímeros: região elástica, região plástica e região de densificação (WANG *et al.*, 2018). Inicialmente, observa-se uma região elástica em baixas deformações (< 7%), seguida de um estágio de platô horizontal após atingirem uma tensão de escoamento, onde a tensão aumenta fracamente com o aumento da tensão e o material começa a deformar irreversivelmente. Em seguida, ocorre um aumento abrupto do estresse em torno de 50-60% de deformação, sugerindo colapso completo da estrutura e início do adensamento (ARBOLEDA *et al.*, 2013).

Figura 17. Propriedades mecânicas dos aerogéis puros e compósitos: a) curva tensão vs deformação e b) módulo de Young (E) em função da densidade (ρ) dos aerogéis



A Figura 17b apresenta a relação entre o módulo elástico e a densidade dos aerogéis. O módulo elástico de compressão E geralmente depende da densidade de acordo com a lei de escala simples $E \sim \rho^\alpha$ para materiais de aerogel, onde o expoente de escala α tipicamente varia de 1 a 4, dependendo do material e da estrutura da rede (ZHAO *et al.*, 2018). O expoente α reflete as microestruturas tipicamente observadas para cada sistema. Como pode ser visto na Figura 17b, $\alpha = 1,748$ para os aerogéis produzidos neste trabalho. Esse valor está condizente com o reportado por Sehaqui *et al.* (2011) para aerogéis de nanofibras de celulose no qual $\alpha = 1,8$. O expoente em torno de 2 também foi relatado para outros aerogéis à base de polissacarídeo (1,6 para quitosana e 1,9 para xantana) (BUCHTOVÁ *et al.*, 2019). Esses valores são atribuídos as estruturas predominantemente semelhantes a espuma, isto é, estrutura celular

aberta regular com poros de diâmetro > 50 nm, observadas na maioria dos aerogéis de celulose (LAVOINE; BERGSTRÖM, 2017; ZHAO *et al.*, 2018).

As propriedades mecânicas determinadas a partir das curvas tensão vs deformação dos aerogéis são mostradas na Tabela 3. As propriedades dos aerogéis estão relacionadas à sua microestrutura, bem como os tipos e quantidades de polímeros e uso de aditivos (ABDULLAH *et al.*, 2022). De início, observa-se que o aerogel de amido puro (S100C0) exibiu baixas propriedades mecânicas, em termos de plasticidade e elasticidade. Isso pode estar relacionado as rachaduras nas placas de amido observadas nas imagens de MEV, uma vez que essas placas não possuem um elemento de interligação entre elas. Nesse sentido, a adição de celulose microfibrilada (MFC) fornece uma conexão entre as placas de amido, conferindo flexibilidade e, portanto, a celulose atua como reforço ao aerogel de amido. Esse achado deve-se, provavelmente, à boa dispersão e ao tamanho micrométrico da celulose, que permitiu uma área de contato efetiva com a matriz amido. Além disso, as semelhanças químicas entre amido e celulose podem induzir uma forte interação intermolecular entre as moléculas através da ligação de hidrogênio (NORDIN *et al.*, 2018; SVAGAN; BERGLUND; JENSEN, 2011).

Tabela 3. Comportamento compressivo dos aerogéis puros e compósitos em relação à resistência à compressão, módulo de elasticidade, tensão de escoamento e firmeza.

Amostra	Tensão à 60% de deformação (kPa)	Módulo de elasticidade (kPa)	Tensão de escoamento (kPa)	Firmeza (N)
S0C100	0,70 ± 0,0 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,46 ± 0,10 ^a	0,14 ± 0,06 ^c
S20C80	4,22 ± 0,92 ^a	0,11 ± 0,03 ^a	1,38 ± 0,31 ^a	1,00 ± 0,21 ^{bc}
S50C50	28,13 ± 1,75 ^b	1,39 ± 0,18 ^b	7,82 ± 1,06 ^b	6,58 ± 0,28 ^b
S80C20	50,66 ± 2,14 ^c	2,40 ± 0,34 ^c	11,11 ± 1,14 ^c	10,68 ± 1,47 ^a
S100C0	56,83 ± 3,50 ^d	1,05 ± 0,22 ^b	9,29 ± 1,46 ^b	8,70 ± 0,91 ^a

Letras diferentes na mesma coluna para cada amostra são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Além disso, a resistência à compressão mostrou uma tendência consistente e positiva com a densidade: ao aumentar o teor de amido, a resistência à compressão aumenta. Nesse sentido, o aerogel de celulose pura foi o menos resistente mecanicamente devido ao menor teor de sólidos, ao contrário do aerogel de amido puro. Especificamente, o aerogel S80C20 apresentou a maior inclinação em todas as regiões (elástica, platô e densificação), apresentando o maior módulo de elasticidade e a maior tensão de escoamento em relação aos demais aerogéis puros e compósitos, indicando a característica mais elástica (LI, J. *et al.*, 2022). Por outro lado, o aerogel contendo a mesma proporção de celulose e amido (S50C50) foi menos elástico e mais plástico, com maior extensão da região do platô.

Esses dois aerogéis (S50C50 e S80C20) sugerem que, enquanto a adição de amido confere elasticidade ao aerogel, a celulose adiciona plasticidade e em pequenas quantidades já é suficiente para atuar como reforço para o aerogel predominantemente compósitos por amido. Nesse sentido, alguns trabalhos demonstraram uma correlação positiva entre a densidade e a elasticidade (ZHANG *et al.*, 2017; ZHU, 2019). Ademais, tais aerogéis mostram que a combinação do amido com as fibras de celulose resulta em um emaranhamento físico adequado no aerogel, resultando em um efeito positivo sobre a flexibilidade e propriedade elástica dos aerogéis (AGO; FERRER; ROJAS, 2016; SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011).

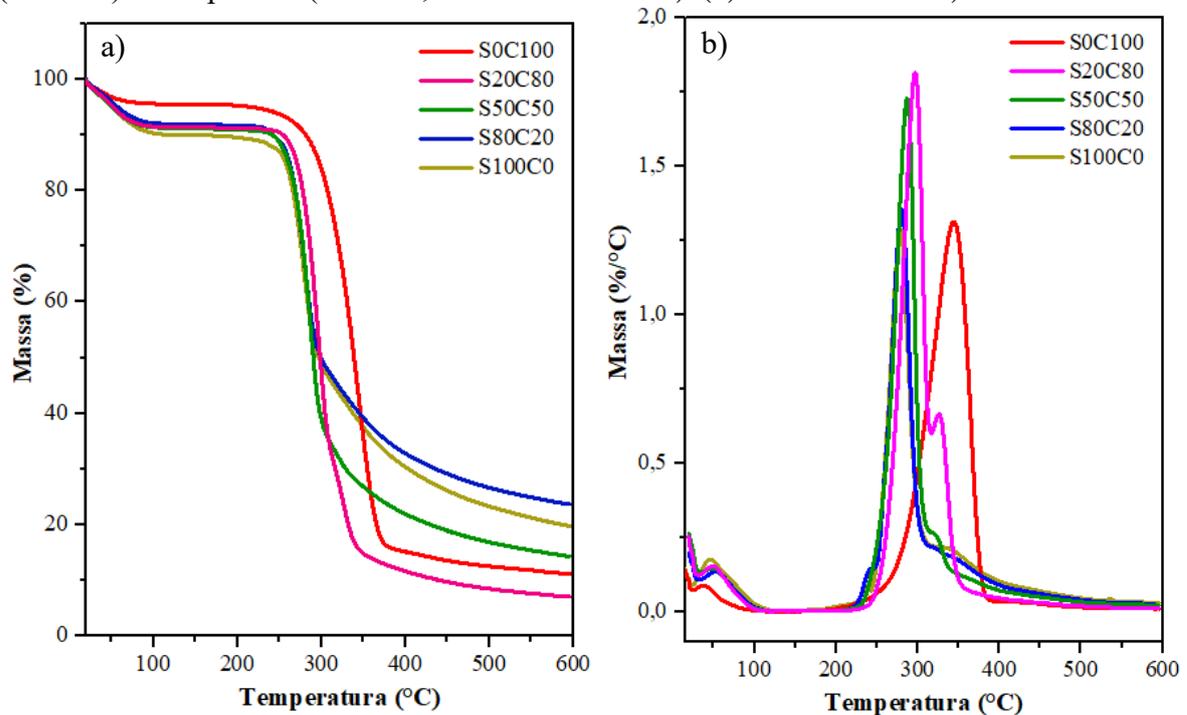
Em geral, os aerogéis de amido produzidos neste estudo exibiram propriedades mecânicas melhoradas em comparação com os aerogéis de amido secos por secagem supercrítica de CO₂ obtidos em concentrações mais elevadas e adicionados de celulose microcristalina (MCC), como no trabalho de Dogenski *et al.* (2020). Eles produziram aerogéis puros e compósitos de amido de milho e MCC com 10 e 15% de amido e 0 a 1% de MCC. No geral, todos os aerogéis, puros e compósitos, mostraram-se frágeis, quebrando-se com aproximadamente 30% de deformação e as curvas tensão vs deformação não apresentaram regiões plásticas bem definidas, sugerindo que concentrações mais baixas de amido são provavelmente mais favoráveis para a formação de aerogel. Além disso, a adição de MCC aos aerogéis de amido não influenciou claramente sua resistência à compressão, sugerindo que a celulose microfibrilada confere propriedades adicionais melhores do que a celulose microcristalina, a qual aumenta a rigidez dos aerogéis, mas não sua flexibilidade (DOGENSKI *et al.*, 2020).

A firmeza dos aerogéis, ilustra a resistência da rede e impacta a capacidade de reter o óleo para formação do oleogel (Tabela 3). Nos aerogéis S0C100 e S80C20, observaram-se firmeza máxima e mínima, com valor de 0,14 e 10,68 N, respectivamente. Em geral, esses dados revelam que a estrutura mais compacta proveniente da concentração de amido e a adição de celulose aumentou a firmeza do material, embora o aerogel de amido puro se mostrou menos firme, o que pode estar relacionado a baixa uniformidade da matriz de amido, verificada pela presença de rachaduras em sua estrutura, bem como a sua baixa flexibilidade. Da mesma forma, Jiang *et al.* (2021) observaram que a estrutura densa do criogel de HPMC aumentava sua dureza. Além disso, Tanti *et al.* (2016) afirmaram que um aumento na concentração de HPMC e MC liofilizados aumentou a firmeza da manteiga de amendoim. Diferentemente, Manzocco *et al.* (2017), relataram que a firmeza do aerogel κ -carragenina com concentração média foi mais forte devido à estrutura mais uniforme.

5.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS AEROGÉIS

A temperatura de início de todos os aerogéis foi inferior à do aerogel de celulose pura, indicando a maior estabilidade térmica desta em relação aos aerogéis contendo amido. No entanto, durante o aquecimento das amostras de 20 a 600 °C sob atmosfera de nitrogênio, S0C100 e S100C0 exibiram pesos residuais de 11,09% e 19,68%, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída ao aumento da condensação no aerogel de amido, aumentando sua resistência à perda de massa. Em contraste, o aerogel de celulose, por ser mais poroso e apresentar superfície de contato expandida devido ao processo de microfibrilação, pode absorver mais umidade, resultando em maior perda de massa (TELES *et al.*, 2021). Particularmente, o resíduo de S80C20 superou o de todos os outros aerogéis, significando que esta proporção de celulose e amido oferece maior estabilidade térmica. Essa observação pode ser atribuída ao melhor arranjo estrutural e espacial facilitado pela interação entre fibras e amido nessa composição específica. As curvas termogravimétricas (TGA e DTG) das amostras de aerogéis puros e compósitos de celulose microfibrilada (MFC) e amido são apresentadas na Figura 18.

Figura 18. Análise termogravimétrica de aerogéis de celulose pura (S0C100), amido puro (S100C0) e compósitos (S20C80, S50C50 e S80C20). (a) curvas TGA e b) curvas DTG.



Nas curvas DTG, foram identificados quatro estágios de perda de massa, com picos de intensidades variáveis entre os aerogéis. A primeira etapa ocorre em baixas temperaturas (menos que 100 °C) e é atribuída à evaporação da água adsorvida no material. A segunda etapa foi identificada apenas nas amostras com maiores teores de amido (S80C20 e S100C0) na faixa de 230-250 °C, o que indica degradação do amido. O terceiro estágio de perda de massa pode ser claramente observado nas curvas DTG na faixa de 250-310 °C, que é devido à decomposição térmica do amido, e na faixa de 250-390 °C devido à degradação da celulose.

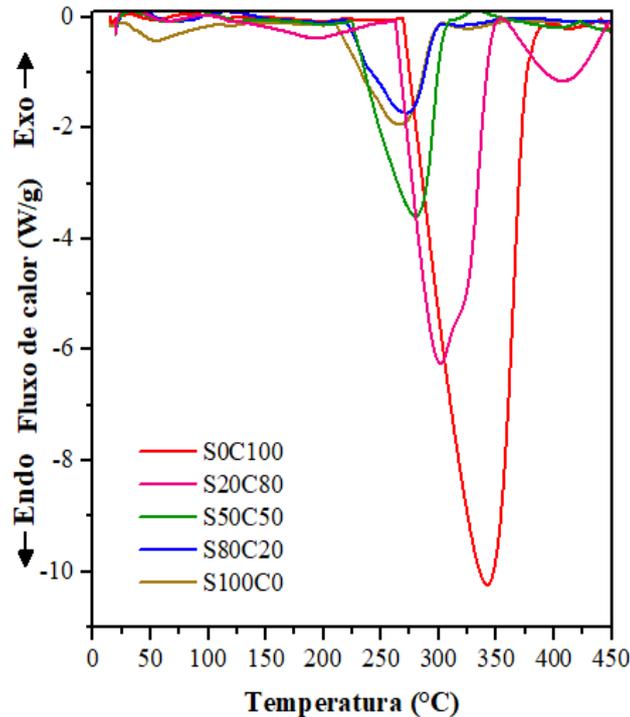
A Tabela 4 apresenta os principais estágios de degradação térmica dos aerogéis puros e compósitos. Os aerogéis de amido e seus compósitos exibiram maior perda de água nas fases iniciais do processo em comparação com o aerogel de celulose pura. Esse resultado está alinhado com as expectativas, considerando a natureza inerentemente hidrofílica do amido.

Tabela 4. Eventos térmicos obtidos da DTG e massa residual dos aerogéis puros e compósitos.

Amostra	Temperatura nos picos da DTG (°C)				Massa residual a 600 °C
	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	Estágio 4	
S0C100	38,11	-	344,41	-	11,09
S20C80	48,79	-	296,93	326,06	6,97
S50C50	49,20		286,89	319,14	14,25
S80C20	52,48	242,84	280,32	-	23,60
S100C0	45,97	237,39	278,48	-	19,68

As curvas DSC dos aerogéis estão apresentadas na Figura 19. Essas curvas mostram um único pico endotérmico, indicando uma boa interação entre as fibras de celulose e a matriz de amido. O aerogel de celulose e o aerogel de amido apresentaram, respectivamente, a maior e a menor temperatura de degradação térmica. Dessa forma, conforme a celulose é adicionada aos compósitos, a estabilidade térmica dos mesmos apresenta uma melhora significativa. Além do fato de a celulose ser semicristalina, essa maior resistência a degradação pode ser atribuída às interações entre o amido e a celulose, resultando em uma diminuição na mobilidade das macromoléculas (SPIRIDON *et al.*, 2013). Ademais, o fluxo de calor envolvido, isto é, a energia necessária para a desorganização da ordem molecular, é maior para o aerogel de celulose, provavelmente devido à sua maior cristalinidade, aumentando a resistência térmica e, conseqüentemente, necessitando de mais energia para degradação.

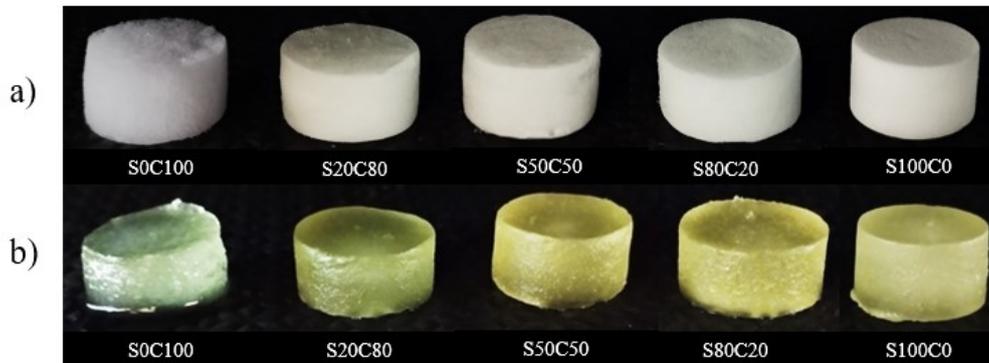
Figura 19. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresentando as curvas de aerogéis de celulose pura (S0C100), amido puro (S100C0) e compósitos (S20C80, S50C50 e S80C20).



5.7 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO E RETENÇÃO DE ÓLEO E FIRMEZA DOS OLEOGÉIS

Como pode ser visto na Figura 20a, os aerogéis puros e compósitos apresentaram aparente boa homogeneidade, com indicativo de que houve boa miscibilidade entre eles. Observa-se que o aerogel de celulose pura é macroscopicamente mais poroso, com aspecto semelhante a uma esponja. Em contrapartida, com a adição de amido, os aerogéis se tornam mais rígidos e compactos, devido ao aumento do teor de sólidos e consequente aumento na densidade. Após a absorção de óleo de soja, observa-se diferenças físicas entre os oleogéis formados: o oleogel de celulose pura, apresenta um colapso estrutural devido a sua alta porosidade e às diferenças de densidade entre o aerogel e o óleo, resultando em alta perda do fluido. Por outro lado, nota-se que a presença de amido causa uma melhora na retenção do óleo, sem um colapso estrutural evidente (Figura 20b).

Figura 20. Fotografias digitais dos a) aerogéis antes da absorção e b) aerogéis após a absorção (oleogéis).



A Tabela 5 apresenta os dados de capacidade de absorção e retenção de óleo e firmeza dos oleogéis. Pode-se observar que todos os aerogéis apresentaram boa capacidade de absorção de óleo, embora com grande diferença entre eles. A mistura dos biopolímeros reduziu a capacidade de absorção de óleo, sendo maior para aerogel de celulose pura (S0C100) com 179,42 g/g e menor para aerogel de amido puro (S100C0) com 14,76 g/g. Essa diferença significativa entre os aerogéis possivelmente ocorreu porque a capacidade de aprisionamento de óleo dos aerogéis foi afetada não só pelas propriedades do biopolímero, uma vez que a celulose é anfifílica, mas também pela organização da rede polimérica e sua arquitetura interna (MANZOCCO *et al.*, 2017). O caráter anfifílico da celulose é amplamente conhecido e discutido como "hipótese de Lindman", que relata que a água se liga principalmente a grupos -OH que estão alinhados no plano da cadeia cristalina de celulose, enquanto compostos apolares se ligam a grupos C-H perpendiculares a cadeias de celulose em regiões lipofílicas (GLASSER *et al.*, 2012).

Em aerogéis com maiores concentrações de amido, a densidade aumenta, resultando em menos poros e, conseqüentemente, menor capacidade de reter óleo. Entretanto, a adição de amido influenciou significativamente a estruturação do óleo, o que pode ser explicado pela estrutura semelhante a placas paralelas, como visto anteriormente nas imagens de MEV, dificultando a expulsão do óleo. Além disso, a combinação de amido e fibras de celulose parece ter um ponto ótimo, representado pelo aerogel S50C50, que apresentou maior retenção de óleo (81,54%), indicando um arranjo estrutural superior. A maior retenção de óleo observada pode estar relacionada à maior plasticidade desse aerogel, como observado na curva tensão vs deformação do aerogel (Figuras 17a), visto que a plasticidade permite que o oleogel se adapte a diferentes condições, como temperatura e pressão. Assim, pode-se inferir que essa combinação de biopolímeros, em particular, resulta em um sistema oleogelador mais sinérgico.

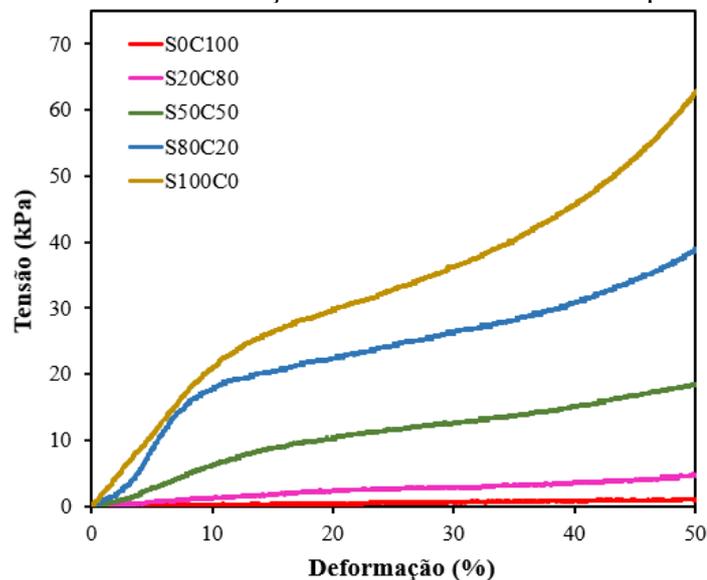
Tabela 5. Capacidade de absorção e retenção de óleo e firmeza dos oleogéis.

Amostra	Capacidade de absorção de óleo (g/g)	Capacidade de retenção de óleo (%)	Firmeza do oleogel (N)
S0C100	179,42 ± 2,59 ^a	56,55 ± 4,59 ^d	0,22 ± 0,08 ^c
S20C80	55,59 ± 1,76 ^b	66,78 ± 5,36 ^b	0,96 ± 0,34 ^{bc}
S50C50	29,74 ± 1,30 ^c	81,54 ± 1,29 ^a	5,00 ± 0,46 ^b
S80C20	18,95 ± 0,66 ^d	74,94 ± 2,36 ^{ab}	13,28 ± 4,63 ^a
S100C0	14,76 ± 0,62 ^e	79,55 ± 2,05 ^a	15,28 ± 2,98 ^a

Letras diferentes na mesma coluna para cada amostra são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

As propriedades mecânicas dos oleogéis foram avaliadas a partir das curvas obtidas do ensaio de compressão, as quais são apresentadas na Figura 21. As curvas de tensão vs deformação dos oleogéis mostraram comportamento semelhante ao dos aerogéis, com a presença das três regiões tipicamente observadas para materiais poliméricos, além de não apresentar nenhuma ruptura estrutural, indicando que o oleogel apresentou estrutura compacta e estável. No entanto, algumas diferenças são observadas com relação aos aerogéis correspondentes. De início, observa-se que a firmeza ou resistência a compressão dos oleogéis é proporcional ao teor de sólidos (isto é, ao acréscimo do teor de amido).

Figura 21. Curvas tensão vs deformação obtidas do ensaio de compressão dos oleogéis.



Além disso, com o incremento do amido no aerogel, o oleogel apresenta melhora no módulo elástico, com relação inversa para a celulose, que, por sua vez, confere maior plasticidade ao oleogel. Esse resultado é consistente com o trabalho de Gravelle *et al.* (2017), que mostraram uma melhora na plasticidade do oleogel de álcool estearílico e ácido esteárico

com a adição de etilcelulose. Da mesma forma, outros autores também encontraram correlação positiva entre os valores elásticos dos oleogéis e a firmeza. Ademais, a firmeza dos oleogéis foi significativamente maior do que a dos aerogéis correspondentes, sugerindo que a presença de óleo fortaleceu a rede polimérica, o que difere do reportado em outros trabalhos (MANZOCCO *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2023).

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, celulose microfibrilada de algodão foi obtida pelo método mecânico combinando-se dois aparelhos de homogeneização (liquidificador e dispersor). Constatou-se que, devido à alta razão de aspecto das fibras, as mesmas se entrelaçam, dificultando a desfibrilação. Por isso, cortes manuais das fibras, prévios à homogeneização aquosa, se mostraram convenientes e aceleraram o processo. Ademais, o filtro acoplado ao liquidificador se mostrou bastante útil, permitindo uma maior separação das fibras aglomeradas, facilitando a homogeneização posterior no dispersor, o qual requer um tamanho de fibra menor para otimização dos resultados. Imagens de MET mostraram uma grande variação na espessura das fibras, como esperado para o processamento mecânico. O diâmetro destas variou de poucos nanômetros a centenas de nanômetros.

Aerogéis obtidos a partir da celulose pura, amido puro e compósitos amido/celulose foram produzidos. As propriedades de textura dos aerogéis – densidade, porosidade, área de superfície e morfologia interna – foram influenciadas pelo teor de sólidos da dispersão aquosa dos biopolímeros, de modo que o aerogel de celulose pura foi o menos denso, mais poroso e com maior área de superfície, com relação inversa para o aerogel de amido puro. A microestrutura dos aerogéis puros apresentaram formatos de folhas e agregados planares devido a compactação do material durante o congelamento e a dos aerogéis compósitos apresentaram morfologia de conglutinados com as fibras de celulose recobertas pela matriz de amido. Imagens de MEV e FTIR mostraram que os biopolímeros apresentaram boa miscibilidade e compatibilidade. Os padrões de difração de raios X mostraram que a cristalinidade da celulose foi mantida no aerogel, mesmo passando pelo tratamento mecânico, enquanto o aerogel de amido se mostrou amorfo, devido a transformação irreversível produzida pela gelatinização. Como consequência, os aerogéis compósitos foram amorfizados.

Os aerogéis apresentaram comportamento mecânico característico de materiais poliméricos. No entanto, os aerogéis puros apresentaram propriedades inferiores: o de amido puro apresentou resistência mecânica superior ao de celulose pura devido a sua maior densidade, mas elasticidade e plasticidade baixas, ao contrário da celulose que apresentou maior flexibilidade. Os aerogéis compósitos, por sua vez, mostraram propriedades mecânicas superiores às dos aerogéis puros, com melhora na elasticidade e plasticidade, assim como melhora na estabilidade térmica.

Ademais, os aerogéis foram capazes de absorver uma grande quantidade de óleo. A maior capacidade de absorção de óleo foi observada para o aerogel de celulose pura (179,42

g/g), justamente por ser mais porosa e ter uma maior área de superfície. Embora a adição de amido tenha reduzido a capacidade de absorção dos compósitos, eles apresentaram excelentes capacidades de absorção, variando de 18,95 a 55,59 g/g e uma capacidade de retenção de óleo de até 81,54%. Mecanicamente, os oleogéis apresentaram estruturais estáveis e compactas, sem ruptura durante a deformação e com firmeza consideravelmente maior do que os aerogéis correspondentes.

Conforme o exposto neste trabalho, foi possível produzir nanoestruturas de celulose pelo método mecânico sem o uso de nenhum tratamento químico ou enzimático prévio. Além disso, conseguiu-se produzir aerogéis de celulose microfibrilada, amido de batata e suas misturas de maneira simples, sem a aplicação de reagentes químicos e altas temperaturas. Ademais, mostrou-se que os aerogéis de celulose e amido podem ter a suas propriedades físicas moldadas apenas combinando estes biopolímeros e ajustando apenas o teor de sólidos, obtendo-se materiais com propriedades desejáveis em aplicações que requeiram propriedades elásticas e plásticas, como a estruturação de óleos para formar oleogéis. A combinação desses biopolímeros impactou as propriedades físicas dos aerogéis e a sua performance de estruturação de óleo, a qual mostra potencial para fins alimentares e não alimentares, a exemplo da liberação de fármacos e tratamento de óleo nos casos de derramamento de petróleo.

Por fim, a contribuição deste trabalho foi a de expandir o conhecimento a respeito dos sistemas chamados oleogéis, apresentando uma forma econômica, fácil e segura de produção a partir de materiais porosos como os aerogéis, preparados a partir de polímeros naturais como amido e celulose, sem o uso de produtos químicos e altas temperaturas, sugerindo, com isso, que trabalhos futuros pautem escolhas de matéria-prima com base nas suas propriedades para formulação de oleogéis. Sugere-se ainda novos trabalhos com outras concentrações e proporções de celulose e amido, bem como com outros óleos vegetais. Além disso, torna-se conveniente testar outras metodologias de preparação de oleogéis como, por exemplo, o método da emulsão. Ademais, sugere-se que outras propriedades como a reologia, a estabilidade térmica e oxidativa dos oleogéis sejam avaliadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, H. Al; TANNOUS, J. H.; ABU-JDAYIL, B. Cellulose and nanocellulose aerogels, their preparation methods, and potential applications: a review. **Cellulose**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 2001–2029, 2024.

ABDOLLAHI, M.; GOLI, S. A. H.; SOLTANIZADEH, N. Physicochemical Properties of Foam-Templated Oleogel Based on Gelatin and Xanthan Gum. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 1–9, 2019.

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 99, p. 649–665, 2014.

ABDULLAH *et al.* Bio-aerogels: Fabrication, properties and food applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–23, 2022.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 1017–1023, 2009.

ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 100, p. 9–16, 2014.

ABRAPA. **Relatório de Safra**. Brasília/DF: [s. n.], 2023.

AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. **Aerogels Handbook**. [S. l.: s. n.], 2011.

AGO, M.; FERRER, A.; ROJAS, O. J. Starch-Based Biofoams Reinforced with Lignocellulose Nanofibrils from Residual Palm Empty Fruit Bunches: Water Sorption and Mechanical Strength. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 10, p. 5546–5552, 2016.

AHMAD, S.; HASANUZZAMAN, M. **Cotton production and uses: Agronomy, crop protection, and postharvest technologies**. [S. l.: s. n.], 2020.

AI, Y.; JANE, J. L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Staerke**, [s. l.], v. 67, n. 3–4, p. 213–224, 2015.

ALAVI, F.; CIFTCI, O. N. Effect of starch type and chitosan supplementation on physicochemical properties, morphology, and oil structuring capacity of composite starch bioaerogels. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 141, n. November 2022, p. 108637, 2023.

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties,

modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Brazil)**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015.

ANTONINI, C. *et al.* Ultra-porous nanocellulose foams: A facile and scalable fabrication approach. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 1–14, 2019.

ARBOLEDA, J. C. *et al.* Soy protein-nanocellulose composite aerogels. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 2417–2426, 2013.

AVEROUS, L.; HALLEY, P. J. Starch Polymers: From the Field to Industrial Products. **Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**, [s. l.], p. 3–10, 2014.

BAO, M. X. *et al.* Porous cellulose aerogels with high mechanical performance and their absorption behaviors. **BioResources**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 8–20, 2016.

BARROSO, N. G. *et al.* Composition and process approaches that underpin the mechanical properties of oleogels. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 99, n. 11, p. 971–984, 2022.

BASCUAS, S. *et al.* Recent trends in oil structuring using hydrocolloids. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 118, n. January, p. 106612, 2021.

BAUDRON, V. *et al.* Porous starch materials via supercritical-and freeze-drying. **Gels**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 9–13, 2019.

BHANDARI, J. *et al.* Cellulose nanofiber aerogel as a promising biomaterial for customized oral drug delivery. **International Journal of Nanomedicine**, [s. l.], v. 12, p. 2021–2031, 2017.

BOUFI, S.; CHAKER, A. Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 93, p. 39–47, 2016.

BUCHTOVÁ, N. *et al.* Mechanical properties of cellulose aerogels and cryogels. **Soft Matter**, [s. l.], v. 15, n. 39, p. 7901–7908, 2019.

BUILDERS, P. F.; ARHEWOH, M. I. Pharmaceutical applications of native starch in conventional drug delivery. **Starch/Staerke**, [s. l.], v. 68, n. 9–10, p. 864–873, 2016.

CERVIN, N. T. *et al.* Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 401–410, 2012.

CHAUDHRY, M. R.; GUITCHOUNTS, A. M. **Rafiq Chaudhry Andrei Guitchounts**. [S. l.: s. n.], 2003.

CHEN, W. *et al.* Individual cotton cellulose nanofibers: Pretreatment and fibrillation technique. **Cellulose**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1517–1528, 2014.

CHEN, W. *et al.* Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose i nanofibers. **Soft Matter**, [s. l.], v. 7, n. 21, p. 10360–10368, 2011.

CHEN, K.; ZHANG, H. Fabrication of Oleogels via a Facile Method by Oil Absorption in the Aerogel Templates of Protein-Polysaccharide Conjugates. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 7795–7804, 2020.

CHENG, H. *et al.* Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. **Materials and Design**, [s. l.], v. 130, n. May, p. 452–458, 2017.

CIFTCI, D. *et al.* Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO₂ and freeze drying. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 127, n. December 2016, p. 137–145, 2017.

DA SILVA, R. C.; GIOIELLI, L. A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 223–235, 2006.

DAVIDOVICH-PINHAS, M. Oil structuring using polysaccharides. **Current Opinion in Food Science**, [s. l.], v. 27, p. 29–35, 2019.

DE MARCO, I.; REVERCHON, E. Starch aerogel loaded with poorly water-soluble vitamins through supercritical CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 119, p. 221–230, 2017.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DIYANA, Z. N. *et al.* Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 9, p. 5–20, 2021.

DOGENSKI, M. *et al.* Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 108, n. June, p. 106033, 2020.

DRUEL, L. *et al.* Starch Aerogels: A Member of the Family of Thermal Superinsulating Materials. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 4232–4239, 2017.

DU, A. *et al.* A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 941–968, 2013.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

DUPUIS, J. H.; LIU, Q. Potato Starch: a Review of Physicochemical, Functional and Nutritional Properties. **American Journal of Potato Research**, [s. l.], v. 96, n. 2, p. 127–138, 2019.

EICHHORN, S. J. *et al.* **Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites.** [*S. l.: s. n.*], 2010-. ISSN 00222461.v. 45

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. *et al.* The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, [*s. l.*], v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.

FALUA, K. J. *et al.* Valorization of Starch to Biobased Materials: A Review. **Polymers**, [*s. l.*], v. 14, n. 11, p. 1–44, 2022.

FANG, D. D. **Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology.** [*S. l.: s. n.*], 2018.

FASOLIN, L. H. *et al.* Thermodynamic, rheological and structural properties of edible oils structured with LMOGs: Influence of gelator and oil phase. **Food Structure**, [*s. l.*], v. 16, n. January, p. 50–58, 2018.

FENG, J. *et al.* Advanced fabrication and oil absorption properties of superhydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 270, p. 168–175, 2015.

FENG, Junzong *et al.* Printed aerogels: Chemistry, processing, and applications. **Chemical Society Reviews**, [*s. l.*], v. 50, n. 6, p. 3842–3888, 2021.

FERNANDES, E. M. *et al.* Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field. **Progress in Polymer Science**, [*s. l.*], v. 38, n. 10–11, p. 1415–1441, 2013.

FIOROTE, J. A. *et al.* Preparation of composites from natural rubber and oil palm empty fruit bunch cellulose: Effect of cellulose morphology on properties. **BioResources**, [*s. l.*], v. 14, n. 2, p. 3168–3181, 2019.

FLÖTER, E. *et al.* Oleogels—their applicability and methods of characterization. **Molecules**, [*s. l.*], v. 26, n. 6, 2021.

FOSTER, E. J. *et al.* Current characterization methods for cellulose nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, [*s. l.*], v. 47, n. 8, p. 2609–2679, 2018.

FRANCO, P. *et al.* Supercritical Adsorption of Quercetin on Aerogels for Active Packaging Applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [*s. l.*], v. 57, n. 44, p. 15105–15113, 2018.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis.** [*S. l.: s. n.*], 2008.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A. *et al.* Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. **Journal of Supercritical Fluids**, [*s. l.*], v. 66, p. 297–306, 2012.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based

aerogels - Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 86, n. 4, p. 1425–1438, 2011.

GENGATHARAN, A. *et al.* Oleogels: Innovative formulations as fat substitutes and bioactive delivery systems in food and beyond. **Food Structure**, [s. l.], v. 38, n. November, 2023.

GLASSER, W. G. *et al.* About the structure of cellulose: Debating the Lindman hypothesis. **Cellulose**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 589–598, 2012.

GRAVELLE, A. J. *et al.* Influencing the crystallization behavior of binary mixtures of stearyl alcohol and stearic acid (SOSA) using ethylcellulose. **Food Research International**, [s. l.], v. 91, p. 1–10, 2017.

GRAVELLE, A. J.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Ethylcellulose oleogels: Manufacturing considerations and effects of oil oxidation. **Food Research International**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 578–583, 2012.

GU, H. *et al.* An Overview of Cellulose Aerogel: Classification And Applications. **ES Food & Agroforestry**, [s. l.], p. 1–9, 2022.

GUPTA, P. *et al.* Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application. **Materials and Design**, [s. l.], v. 158, p. 224–236, 2018.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. CNC - Johnsy - habibi2010 [2].pdf. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 110, p. 3479–3500, 2010.

HSIEH, Y. L. **Chemical structure and properties of cotton**. [S. l.: s. n.], 2007.

HWANG, H. S. A critical review on structures, health effects, oxidative stability, and sensory properties of oleogels. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s. l.], v. 26, p. 101657, 2020.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: A short review. **BioResources**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 1403–1418, 2008.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1^a edição. São Paulo: GIZ Editorial, 2005.

J., J. *et al.* Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch. **Cereal Chemistry**, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 629–637, 1999.

JABERI, R. *et al.* Rheological and structural properties of oleogel base on soluble complex of egg white protein and xanthan gum. **Journal of Texture Studies**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 925–936, 2020.

JABRAN, K.; CHAUHAN, B. S. **Cotton Production**. [S. l.: s. n.], 2019.

JIANG, Q. *et al.* Polysaccharide-stabilized aqueous foams to fabricate highly oil-absorbing cryogels: Application and formation process for preparation of edible oleogels. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 120, p. 106901, 2021.

JIANG, Q. *et al.* Synergetic effects of water-soluble polysaccharides for intensifying performances of oleogels fabricated by oil-absorbing cryogels. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 372, n. September 2021, p. 131357, 2022.

JIMÉNEZ-SAELICES, C. *et al.* Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 157, p. 105–113, 2017.

JOSHI, P. *et al.* Cassava starch-derived aerogels as biodegradable packaging materials. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 296, p. 127282, 2023.

JUNG, I. *et al.* Oleogels from mesoporous whey and potato protein based aerogel microparticles: Influence of microstructural properties on oleogelation ability. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 142, n. December 2022, p. 108758, 2023.

KAVYA, M. *et al.* Edible oleogels based on high molecular weight oleogelators and its prospects in food applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–24, 2022.

KENAR, J. A. *et al.* Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 1921–1930, 2014.

KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LAVOINE, N.; BERGSTRÖM, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 31, p. 16105–16117, 2017.

LI, J. *et al.* Fabrication of aerogel-templated oleogels from alginate-gelatin conjugates for in vitro digestion. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 291, n. December 2021, 2022.

LI, D. *et al.* Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 516–524, 2013.

LI, Y. *et al.* Recent advances in fabrication of edible polymer oleogels for food

applications. **Current Opinion in Food Science**, [s. l.], v. 43, p. 114–119, 2022.

LIU, K. *et al.* Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 259, n. December 2020, p. 117740, 2021.

LIU, Z. *et al.* Synthesis of cellulose aerogels as promising carriers for drug delivery: a review. **Cellulose**, [s. l.], v. 28, n. 5, p. 2697–2714, 2021.

LONG, L. Y.; WENG, Y. X.; WANG, Y. Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. **Polymers**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 1–28, 2018.

LORENZO, N. D. *et al.* Potential Use of Bio-Oleogel as Phase Change Material. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 15, n. 3, 2023.

LUO, Q. *et al.* Preparation and Characterization of High Amylose Corn Starch–Microcrystalline Cellulose Aerogel with High Absorption. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 67, n. 4, p. 306–314, 2019.

MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 300, n. April, p. 98–118, 2016.

MALLAPRAGADA, S. K.; NARASIMHAN, B. Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymer Crystallinity. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, [s. l.], p. 1–14, 2006.

MANZOCCO, L. *et al.* Exploitation of κ -carrageenan aerogels as template for edible oleogel preparation. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 71, p. 68–75, 2017.

MANZOCCO, L. *et al.* Structural characterisation and sorption capability of whey protein aerogels obtained by freeze-drying or supercritical drying. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 122, n. June 2021, 2021.

MANZOOR, S. *et al.* Oleogels: Promising alternatives to solid fats for food applications. **Food Hydrocolloids for Health**, [s. l.], v. 2, n. January, p. 100058, 2022.

MARANGONI, A. G.; GARTI, N. **Edible Oleogels**. [S. l.]: Elsevier, 2018.

MARTINS, A. J. *et al.* Edible oleogels: An opportunity for fat replacement in foods. **Food and Function**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 758–773, 2018.

MATHESON, A. *et al.* Phytosterol-based edible oleogels: A novel way of replacing saturated fat in food. **Nutrition Bulletin**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 189–194, 2018.

MEHLING, T. *et al.* Polysaccharide-based aerogels as drug carriers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 355, n. 50–51, p. 2472–2479, 2009.

MOHAMMADI, A.; MOGHADDAS, J. Mesoporous tablet-shaped potato starch aerogels for loading and release of the poorly water-soluble drug celecoxib. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 1778–1787, 2020.

MOON, R. J. *et al.* **Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and**

nanocomposites. [*S. l.: s. n.*], 2011-. ISSN 14604744.v. 40

MOTAUNG, T. E. Recent applications and innovations of cellulose based materials: A critical review. **Cellulose Chemistry and Technology**, [*s. l.*], v. 55, n. 1, p. 1–12, 2021.

MUHAMMAD, A. *et al.* Recent progress in polysaccharide aerogels: Their synthesis, application, and future outlook. **Polymers**, [*s. l.*], v. 13, n. 8, 2021.

NAELI, M. H. *et al.* Development of innovative ethyl cellulose-hydroxypropyl methylcellulose biopolymer oleogels as low saturation fat replacers: Physical, rheological and microstructural characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, [*s. l.*], v. 156, p. 792–804, 2020.

NINDIYASARI, F. *et al.* Characterization and mechanical properties investigation of the cellulose/gypsum composite. **Journal of Composite Materials**, [*s. l.*], v. 50, n. 5, p. 657–672, 2015.

NORDIN, N. *et al.* Mechanical and thermal properties of starch films reinforced with microcellulose fibres. **Food Research**, [*s. l.*], v. 2, n. 6, p. 555–563, 2018.

OKURO, P. K. *et al.* Perspective on oleogelator mixtures, structure design and behaviour towards digestibility of oleogels. **Current Opinion in Food Science**, [*s. l.*], v. 35, p. 27–35, 2020.

OLIVEIRA, P. B. DE. **PRODUÇÃO DE AEROGEL A PARTIR DE NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA (Pinus elliottii var. elliottii) PARA SORÇÃO DE ÓLEOS.** 2017. 1–9 f. [*s. l.*], 2017.

OSULLIVAN, C. M. *et al.* Ethylcellulose oleogels for lipophilic bioactive delivery-effect of oleogelation on: In vitro bioaccessibility and stability of beta-carotene. **Food and Function**, [*s. l.*], v. 8, n. 4, p. 1438–1451, 2017.

ÖZTÜRK, S.; KÖKSEL, H. Production and characterisation of resistant starch and its utilisation as food ingredient: A review. **Quality Assurance and Safety of Crops and Foods**, [*s. l.*], v. 6, n. 3, p. 335–346, 2014.

PÄÄKKÖ, M. *et al.* Long and entangled native cellulose i nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. **Soft Matter**, [*s. l.*], v. 4, n. 12, p. 2492–2499, 2008.

PANDEY, A. Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [*s. l.*], v. 19, n. 3, p. 2043–2055, 2021.

PARK, S. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, [*s. l.*], 2010.

PARK, C.; MALEKY, F. A Critical Review of the Last 10 Years of Oleogels in Food. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, [s. l.], v. 4, n. September, p. 1–8, 2020.

PARMAR, V. *et al.* Recent advances in fabrication of food grade oleogels: structuring methods, functional properties and technical feasibility in food products. **Journal of Food Measurement and Characterization**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 4687–4702, 2022.

PATEL, A. R. **Biopolymer-based oleocolloids**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020.

PATEL, A. R. *et al.* Biopolymer-based structuring of liquid oil into soft solids and oleogels using water-continuous emulsions as templates. **Langmuir**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 2065–2073, 2015.

PATEL, A. R. Edible Oil Structuring: Concepts, Methods and Applications. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], p. 1–22, 2017.

PATEL, A. R.; DEWETTINCK, K. Edible oil structuring: An overview and recent updates. **Food and Function**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 20–29, 2016.

PAULAUSKIENE, T. *et al.* Sustainable Cross-Linkers for the Synthesis of Cellulose-Based Aerogels: Research and Application. **Journal of Marine Science and Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 4, 2022.

PEHLIVANOĞLU, H. *et al.* Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 1330–1341, 2018.

PHANTHONG, P. *et al.* Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 32–43, 2018.

PLAZZOTTA, S.; CALLIGARIS, S.; MANZOCCO, L. Structural characterization of oleogels from whey protein aerogel particles. **Food Research International**, [s. l.], v. 132, n. February, p. 109099, 2020.

PLAZZOTTA, S.; CALLIGARIS, S.; MANZOCCO, L. Structure of oleogels from κ -carrageenan templates as affected by supercritical-CO₂-drying, freeze-drying and lettuce-filler addition. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 96, p. 1–10, 2019.

PUSCAS, A. *et al.* Oleogels in food: A review of current and potential applications. **Foods**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–27, 2020.

QI, J. *et al.* Lightweight, Flexible, Thermally-Stable, and Thermally-Insulating Aerogels Derived from Cotton Nanofibrillated Cellulose. research-article. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 9202–9210, 2019.

QIU, H.; ZHANG, H.; EUN, J. B. Oleogel classification, physicochemical characterization methods, and typical cases of application in food: a review. **Food Science and**

Biotechnology, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 1273–1293, 2024.

RAHIMI KORD SOFLA, M. *et al.* Cellulose nanofibres from bagasse using a high speed blender and acetylation as a pretreatment. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 4799–4814, 2019.

REHMAN, A.; FAROOQ, M. Morphology, Physiology and Ecology of Cotton. **Cotton Production**, [s. l.], n. January 2020, p. 23–46, 2019.

RODRIGUES, L. B. O. Estudos reológicos e de textura dos géis de amido de araruta (*Maranta arundinaceae* L .) e dos géis adicionados de sacarose e concentrado protéico de soro. [s. l.], p. 1–69, 2014.

ROSTAMITABAR, M. *et al.* Cellulose aerogel micro fibers for drug delivery applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 127, p. 112196, 2021.

SÁNCHEZ, R. *et al.* Rheology of oleogels based on sorbitan and glyceryl monostearates and vegetable oils for lubricating applications. **Grasas y Aceites**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 328–336, 2011.

SATO, K. **Crystallization of Lipids**. First edited. [S. l.: s. n.], 2018.

SEDDIQI, H. *et al.* **Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications**. [S. l.]: Springer Netherlands, 2021-. ISSN 1572882X.v. 28

SEHAQUI, H. *et al.* Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose i nanofiber suspensions. **Soft Matter**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 1824–1832, 2010.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 71, n. 13, p. 1593–1599, 2011.

SEN, S. *et al.* Recent developments in biomass derived cellulose aerogel materials for thermal insulation application: a review. **Cellulose**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 4805–4833, 2022.

SHAN, G. *et al.* Dual-reinforcement strategy: Fabrication of CMC-Na/SPI aerogel-templated oleogels through electrostatic adsorption and chemical crosslinking. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 148, n. PB, p. 109525, 2024.

SHARMA, A. *et al.* Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, [s. l.], v. 21, n. 2018, p. e00316, 2019.

SILVA, R. C. da *et al.* Oleogels as a Fat Substitute in Food: A Current Review. **Gels**, [s. l.], v. 9, n. 3, 2023.

SILVA, T. J.; BARRERA-ARELLANO, D.; RIBEIRO, A. P. B. Oleogel-based emulsions: Concepts, structuring agents, and applications in food. **Journal of Food Science**,

[*s. l.*], v. 86, n. 7, p. 2785–2801, 2021.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**, [*s. l.*], v. 57, p. 603–619, 1985.

SINGH, N. *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, [*s. l.*], v. 81, p. 1–31, 2003.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, [*s. l.*], v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, [*s. l.*], v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. **Journal of Supercritical Fluids**, [*s. l.*], v. 134, n. December 2017, p. 228–233, 2018.

SONU, S. S.; RAI, N.; CHAUHAN, I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [*s. l.*], p. 324–336, 2023.

SOORBAGHI, F. P. *et al.* Bioaerogels: Synthesis approaches, cellular uptake, and the biomedical applications. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, [*s. l.*], v. 111, n. December 2018, p. 964–975, 2019.

SPIRIDON, I. *et al.* Behavior of Cellulose Reinforced Cross-Linked Starch Composite Films Made with Tartaric Acid Modified Starch Microparticles. **Journal of Polymers and the Environment**, [*s. l.*], v. 21, n. 2, p. 431–440, 2013.

STERGAR, J.; MAVER, U. Review of aerogel-based materials in biomedical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [*s. l.*], v. 77, n. 3, p. 738–752, 2016.

SUN, J. X. *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, [*s. l.*], v. 84, n. 2, p. 331–339, 2004.

SVAGAN, A. J.; BERGLUND, L. A.; JENSEN, P. Cellulose nanocomposite biopolymer foam-hierarchical structure effects on energy absorption. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*s. l.*], v. 3, n. 5, p. 1411–1417, 2011.

TANTI, R.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Oil stabilization of natural peanut butter using food grade polymers. **Food Hydrocolloids**, [*s. l.*], v. 61, p. 399–408, 2016.

TELES, V. C. *et al.* **Obtaining Plasticized Starch and Microfibrillated Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches: Preparation and Properties of the Pure Materials and Their Composites**. [*S. l.*]: Bioresources, 2021.

THOMAS, P. *et al.* Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments,

challenges and future prospects. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 110, n. April, p. 103884, 2020.

TRACHE, D. *et al.* Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 93, p. 789–804, 2016.

TRACHE, D. *et al.* Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 8, 2020.

UBEYITOGULLARI, A. *et al.* In Vitro Digestibility of Nanoporous Wheat Starch Aerogels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 66, n. 36, p. 9490–9497, 2018.

UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O. N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 147, p. 125–132, 2016.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 348–353, 2011.

UETANI, K.; YANO, H. Self-organizing capacity of nanocelluloses via droplet evaporation. **Soft Matter**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 3396–3401, 2013.

VALO, H. *et al.* Drug release from nanoparticles embedded in four different nanofibrillar cellulose aerogels. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 69–77, 2013.

WANG, J. *et al.* Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 919–946, 2019.

WANG, Shujun *et al.* Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.

WANG, Y. *et al.* Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 197, p. 284–291, 2018.

WANG, J.; CHEN, Z.; NAGUIB, H. E. Preparation of a novel double crosslinked chitin aerogel via etherification with high strength. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 265, n. November 2020, p. 118014, 2021.

WENDEL, J. F.; CRONN, R. C. Polyploidy and the evolutionary history of cotton. **Advances in Agronomy**, [s. l.], v. 78, p. 139–186, 2003.

WU, T. *et al.* Dual-porous cellulose nanofibril aerogels: Via modular drying and cross-

linking. **Nanoscale**, [s. l.], v. 12, n. 13, p. 7383–7394, 2020.

XIAO, S. *et al.* Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 119, p. 202–209, 2015.

XU, J. *et al.* Amylose/cellulose nanofiber composites for all-natural, fully biodegradable and flexible bioplastics. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 253, n. October 2020, 2021.

XU, H. J. *et al.* The application of oleogels in food products: Classification, preparation, and characterisation. **Acta Alimentaria**, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 462–478, 2022.

YANG, W. J. *et al.* Recent progress in bio-based aerogel absorbents for oil/water separation. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 11, p. 6449–6476, 2019.

YAZID, N. S. M. *et al.* Application of Starch and Starch-Based Products in Food Industry. **Journal of Science and Technology**, [s. l.], v. 10, n. 2, 2018.

YILDIRIM, N. *et al.* Cellulose nanofibril (CNF) reinforced starch insulating foams. **Cellulose**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 4337–4347, 2014.

ZAMAN, A. *et al.* Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. **Energy and Built Environment**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 60–76, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* A novel starch-enhanced melamine-formaldehyde aerogel with low volume shrinkage and high toughness. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 1303–1307, 2017.

ZHANG, N. *et al.* A review on oil/water mixture separation material. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 59, n. 33, p. 14546–14568, 2020.

ZHANG, H. Bin *et al.* Recent advances in cotton genomics. **International Journal of Plant Genomics**, [s. l.], v. 2008, p. 20, 2008.

ZHANG, H. *et al.* Ultralight, hydrophobic, sustainable, cost-effective and floating kapok/microfibrillated cellulose aerogels as speedy and recyclable oil superabsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 406, n. December 2020, p. 124758, 2021.

ZHAO, S. *et al.* Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 26, p. 7580–7608, 2018.

ZHAO, W. *et al.* Development of food-grade oleogel via the aerogel-templated method: Oxidation stability, astaxanthin delivery and emulsifying application. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 134, n. August 2022, p. 108058, 2023.

ZHAO, W.; WEI, Z.; XUE, C. Recent advances on food-grade oleogels: Fabrication, application and research trends. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 62,

n. 27, p. 7659–7676, 2021.

ZHENG, Q. *et al.* Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies. **Trends in Food Science and Technology**, [*s. l.*], v. 99, n. January, p. 608–620, 2020.

ZHU, F. Starch based aerogels: Production, properties and applications. **Trends in Food Science and Technology**, [*s. l.*], v. 89, n. March, p. 1–10, 2019.

ZHU, F.; XIE, Q. Structure and physicochemical properties of starch. **Physical Modifications of Starch**, [*s. l.*], p. 1–14, 2018.

ZOU, F.; BUDTOVA, T. Tailoring the morphology and properties of starch aerogels and cryogels via starch source and process parameter. **Carbohydrate Polymers**, [*s. l.*], v. 255, n. October, p. 117344, 2020.