



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Mirelle Dogenski

**Aerogéis à base de amido: síntese, caracterização e potenciais aplicações**

Florianópolis  
2019



Mirelle Dogenski

**Aerogéis à base de amido: síntese, caracterização e potenciais aplicações**

Dissertação/Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Sandra R. S. Ferreira, Dr.

Coorientador: Prof. J. Vladimir de Oliveira, Dr.

Florianópolis

2019



### Ficha de identificação da obra

Dogenski, Mirelle  
Aerogéis à base de amido : síntese, caracterização e potenciais aplicações / Mirelle Dogenski ; orientador, Sandra Regina Salvador Ferreira, coorientador, José Vladimir de Oliveira, 2019.  
150 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Aerogéis à base de amido.
3. Secagem supercrítica. 4. Biomateriais híbridos/compósitos.
5. Gelificação induzida por solventes. I. Salvador Ferreira, Sandra Regina. II. de Oliveira, José Vladimir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Mirelle Dogenski

**Aerogéis à base de amido: síntese, caracterização e potenciais aplicações**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Elton Franceschi, Dr.

Universidade Tiradentes

Prof<sup>a</sup> Claudia Sayer, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Acácio Zielinski Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia de Alimentos.

---

Prof<sup>a</sup>. Sandra Regina Salvador Ferreira, Dra.

Coordenadora do Programa

---

Prof<sup>a</sup>. Sandra Regina Salvador Ferreira, Dra.

Orientadora

Florianópolis, 2019

Dedico este trabalho à minha família, aos meus orientadores/supervisores e todos que desde cedo me acompanharam nesta árdua jornada.

## AGRADECIMENTOS

É com grande alegria que chego ao final desta etapa. Este momento parecia distante quando comecei o doutorado há alguns anos atrás. Mas a tese está, finalmente, concluída! O trabalho de pesquisa é árduo, mas nem de longe é feito apenas com duas mãos. São muitas mãos e corações envolvidos. Esta é a razão pela qual eu gostaria de agradecer as pessoas que me apoiaram durante esses anos.

Em primeiro lugar, eu gostaria de agradecer à Prof. Sandra Regina Salvador Ferreira, pela oportunidade de desenvolver a Tese de Doutorado em seu grupo de pesquisa e por me incentivar a desbravar o que era uma nova linha de pesquisa para ambas de nós dentro da Tecnologia de Fluidos Supercríticos – aerogéis baseados em biopolímeros. Obrigada pela confiança, enorme paciência e suporte, tanto em nível profissional como pessoal. Você é um exemplo de ser humano e uma grande inspiração para muitos de nós, seus alunos.

Gostaria também de agradecer ao Prof. José Vladimir de Oliveira pela disponibilidade de coorientação. Obrigada pela colaboração nas discussões e incentivo durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Prof. Irina Smirnova pela maravilhosa oportunidade de trabalhar com seu grupo de pesquisa e pela supervisão durante o doutorado sanduíche na Universidade de Tecnologia de Hamburgo-Harburg (TUHH), na Alemanha. Meus agradecimentos também ao Prof. Pavel Gurikov pela co-supervisão. Eles me mostraram o caminho no incrível mundo dos aerogéis. Obrigada por me inspirarem através do seu entusiasmo científico, exemplo de profissionalismo, ética e também de humanidade.

À banca examinadora (Professores Acácio, Cláudia e Elton). As contribuições de vocês engrandeceram meu trabalho, trazendo maior coerência e clareza de ideias. Agradeço ainda a participação do Prof. Marcos como membro suplente.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão das bolsas de estudos no Brasil e através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Departamento de Engenharia de Química e Engenharia de Alimentos (EQA) por toda a estrutura para o desenvolvimento deste trabalho e também a todos os seus professores e funcionários.



Gostaria também de agradecer às seguintes pessoas por sua assistência, fornecendo as ferramentas necessárias para determinar as propriedades físico-químicas dos aerogéis. As análises de BET/BJH, FTIR, teste de compressão, hidrofobicidade e DSC foram feitas com a ajuda do Dr. Leandro Guarezi Nandi da Central de Análises do EQA. As análises de MEV foram feitas com a ajuda dos Técnicos Américo Cruz Jr. e Susane Lopes do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As medições de reologia foram feitas com a ajuda da Dra. Annika Rosseburg do Instituto de Fluxos Multifásicos, Universidade de Tecnologia de Hamburgo (TUHH).

Às empresas Ingredion e Blanver pela doação dos biopolímeros amido e celulose microcristalina, respectivamente, utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

Eu agradeço aos antigos e novos colegas e amigos do Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC). Obrigada à grande família latesquiiana pelas horas de trabalho e risadas que passamos juntos e também pelas conversas e cafés que ajudaram a desconectar do mundo da ciência.

Agradeço também à turma da pós-graduação de 2014 do EQA/UFSC e agregados, em especial ao Romaildo, Wantiê, Tati, Juliana, Natielle, Francine, Cris, Pâmela, Palloma, Giordana, Otto e Éderson pelos momentos de estudo e de descontração, pelos passeios e as festas que alegraram nossas vidas. Levo a todos no meu coração!

Gostaria de agradecer aos colegas e amigos da TUHH por tantos momentos divididos, especialmente na sala O 1.027: Miao, Sheila, Simon, Alberto, Fynn, Imke, Birsen, Victor e Raman. Agradecimento especial à Tamara, Robert e Oliver que dividiram um escritório comigo por 7 meses. Obrigada por me auxiliarem com a língua alemã e por seu tempo para discutir meus problemas profissionais e particulares. O meu muito obrigada também à Joana e ao Jan pela grande amizade e acolhidas calorosas em sua casa.

Aos amigos que compartilharam o lar em Floripa: Emy, Aline, Matheus, Daphine, Marlon, Anne, Pamylla e Luiz. Obrigada pelos tantos momentos divididos. E também na Alemanha: Ashwin, Shankar e Vinod. Obrigada por me auxiliarem nos primeiros passos em um novo país e me ensinarem sobre a sua culinária e cultura indiana.

Às amigas que o doutorado me apresentou, Luana e Mariele. Obrigada pelos *dinners*, os saberes, por estarem sempre por perto nos momentos de alegria e celebração, ou nas adversidades da existência.

À Sari, que mesmo à distância esteve presente em tantos momentos, desde a nossa graduação. Obrigada por sua amizade!

Ao casal amigo Ana e o Marcelo pelos cafés, momentos de descontração e por acolher nosso pequeno Ulisses.

À minha mãe Néry. Obrigada por sua força, seu colo e sua torcida, por me ensinar a nunca desistir.

Ao meu companheiro Helmut, minha enorme gratidão. Sem a sua ajuda, eu nunca finalizaria meu doutorado. Durante os últimos anos da tese, você esteve sempre pronto para me ouvir a qualquer momento, trazendo bons conselhos e entusiasmo. Nossas discussões científicas sempre foram frutíferas e auxiliaram muito no desenvolvimento do trabalho. Obrigada pelas muitas horas que você dedicou na correção do texto desta tese. E, finalmente, *muchas gracias* por cuidar tanto de mim e do nosso pequeno *chaparrito*!

Por fim, a todos que me ajudaram de alguma forma durante esses anos de doutorado, mas que não foram explicitamente mencionados acima. Ele/ela merece ser reconhecido tanto quanto qualquer outra pessoa aqui citada. O meu muito obrigada!

“Eu acredito na intuição e na inspiração. A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando à luz à evolução. Ela é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica.” (Albert Einstein).

## RESUMO

Aerogéis à base de amido constituem uma nova classe de biomateriais com grande potencial para aplicação avançadas em diversas áreas. Eles são normalmente produzidos em três etapas: (i) gelatinização térmica do amido em meio aquoso e retrogradação (formação do hidrogel); (ii) troca do solvente aquoso por outro alcoólico (formação do alcogel); (iii) secagem supercrítica com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (formação do aerogel). Na primeira parte desta tese de doutorado foi investigada a síntese de aerogéis à base de amido de milho (70% de amilose) em função da adição de outros biopolímeros como ágar ou celulose microcristalina (MCC) e da temperatura de gelatinização, como estratégia para aprimorar as propriedades mecânicas e de textura destes materiais. O ágar e a MCC foram escolhidos por sua boa compatibilidade com o amido, simplicidade no método de gelificação e reconhecida capacidade de formar estruturas compostas com boa estabilidade mecânica. Os resultados demonstraram melhoria nas propriedades mecânicas e de textura quando o amido de milho é misturado com os outros biopolímeros e na maior temperatura de gelatinização empregada (110°C). A adição de MCC à matriz de amido promoveu as maiores áreas superficiais (de até 524 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), enquanto que a adição de ágar melhorou a estabilidade dos aerogéis em meio aquoso. As imagens de microscopia e análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmaram boa dispersão e compatibilidade entre a matriz de amido e os biopolímeros. Na segunda parte da tese foi investigada uma rota não convencional para a formação do gel de amido, nomeadamente a gelificação induzida por solventes. Para isto, o amido foi solubilizado em dimetil sulfóxido (DMSO) e a mistura, posteriormente, adicionada dos seguintes solventes: água, glicerol, propileno glicol, sulfolano e 2-dimetil etanolamina. A formação dos géis foi avaliada em função da concentração do amido e da razão mássica de solvente:DMSO. Com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen e nas medidas reológicas foi demonstrado que as ligações de hidrogênio e a concentração de amido desempenham um papel crucial na formação do gel. Os aerogéis obtidos a partir dos novos géis apresentaram altas áreas superficiais e uma rede fibrilar bem conectada, indicando que o DMSO promoveu eficientemente a ruptura dos grânulos de amido. Também foi demonstrado que as condições de gelificação e a troca do solvente apresentaram grande influência sobre as propriedades de textura do aerogéis.

**Palavras-chave:** aerogéis a base de amido, ágar, celulose microcristalina gelificação induzida por solvente, materiais híbridos/compósitos.

## ABSTRACT

Starch-based aerogels constitute a new class of biomaterials with great potential for advanced applications in several areas. They are normally produced in three stages: (i) thermal gelatinization of starch in aqueous medium and retrogradation (hydrogel formation); (ii) exchange of the aqueous solvent for an alcoholic solvent (alcogel formation); (iii) supercritical drying with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) (aerogel formation). In the first part of this doctoral thesis, the synthesis of aerogels based on corn starch (70% amylose) was investigated as a strategy to improve the mechanical and textural properties of these materials. Addition of other biopolymers such as agar or microcrystalline cellulose (MCC) and the gelatinization temperature were evaluated. Agar and MCC were chosen for their good compatibility with starch, simplicity in the gelation method and recognized ability to form composite structures with good mechanical stability. The results showed an improvement in the mechanical and textural properties when the corn starch is mixed with the other biopolymers and at the highest gelatinization temperature employed (110°C). The addition of MCC to the starch matrix promoted the largest surface areas (up to 524 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), while the addition of agar improved the stability of aerogels in aqueous medium. Microscopy images and Fourier transform infrared (FTIR) analysis confirmed good dispersion and compatibility between the starch matrix and the biopolymers. In the second part of the thesis, an unconventional route for the formation of starch gel was investigated, namely gelation induced by solvents. For this, the starch was solubilized in dimethyl sulfoxide (DMSO) and later the mixture was added of the following solvents: water, glycerol, propylene glycol, sulfolane and 2-dimethyl ethanolamine. The formation of the gels was evaluated according to the starch concentration and the solvent:DMSO mass ratio. Based on Hansen's solubility parameters and rheological measurements, it was shown that hydrogen bonds and starch concentration play a crucial role in gel formation. The aerogels obtained from the new gels had high surface areas and a well-connected fibrillar network, indicating that the DMSO efficiently promoted disruption of the starch granules. It was also demonstrated that gelation conditions and solvent exchange had a great influence on the aerogel textural properties.

**Keywords:** starch-based aerogels, agar, microcrystalline cellulose, solvent-induced gelation, hybrid/composite material.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Processamento de aerogéis. ....	31
Figura 2.2 – Classificação dos aerogéis. ....	32
Figura 2.3 – Processabilidade dos aerogéis em diferentes morfologias e tamanhos: (a) monólito (poliamida) (b) <i>beads</i> (alginato) (c) micropartículas (híbridas de alginato e pectina), (d) fibras (celulose) e (e) placas (poliamida). Os aerogéis também podem ser projetados para serem, por exemplo, (f e g) altamente flexíveis (silsexquiosano) ou (h) superhidrofóbicos (silsexquiosano).....	33
Figura 2.4 – Tipos de microestrutura encontradas nos aerogéis. ....	34
Figura 2.5 – Principais aplicações dos aerogéis. ....	35
Figura 2.6 – Microscopias a) eletrônica de varredura (MEV) e b) óptica dos grânulos de amido de milho com alto teor de amilose (70%), indicando a sua morfologia e propriedade de birrefringência, respectivamente.....	39
Figura 2.7 – Representação diagramática da estrutura lamelar do grânulo de amido. a) Pilhas de lamelas microcristalinas separadas por anéis de crescimento amorfo; b) vista ampliada das regiões amorfas e cristalinas e c) estruturas helicoidais duplas formadas por cadeias adjacentes de amilopectina dão origem a lamelas cristalinas. Os pontos de ramificação constituem as regiões amorfas. ....	40
Figura 2.8 – Representação da estrutura molecular e conformação no espaço das moléculas de amilose e amilopectina. ....	40
Figura 2.9 – Representação esquemática das alterações que ocorrem em uma mistura de amido e água durante seu aquecimento, resfriamento e armazenamento. (I) grânulos de amido nativo; (II) gelatinização: associada ao [a] inchaço, lixiviação de amilose e ruptura parcial de grânulos [b], resultando na formação de uma pasta de amido; (III) retrogradação: [a] formação de uma rede de amilose (gelificação/retrogradação da amilose) durante o resfriamento da pasta de amido e [b] formação de moléculas de amilopectina ordenadas ou cristalinas (retrogradação da amilopectina) durante o armazenamento.....	42
Figura 2.10 – Publicações relacionadas com aerogéis a base de amido entre os anos de 1995 até 2020, de acordo com a base de dados SCOPUS.....	43
Figura 2.11 – Esquema do processo de emulsão-gelificação para o preparado de micropartículas de aerogéis de amido .....	50

Figura 2.12 – Microestrutura dos aerogéis baseados em amido de a) trigo processado a 120°C (à esquerda) e b) milho com 52% de amilose e processado a 90°C (à direita). .....	60
Figura 2.13 – a) Exemplo de curva tensão-deformação de um aerogel de celulose e b) módulo de compressão aerogéis (azul) e criogéis (vermelho) de celulose com diferentes graus de polimerização (GP) em função da densidade do material. Quadrados: GP 180; círculos: GP 810; triângulos: GP 1720. As linhas são tendências da lei de energia .....	62
Figura 3.1 – Esquema da síntese dos monólitos de aerogéis.....	72
Figura 3.2 – Representação esquemática do equipamento de secagem supercrítica com CO <sub>2</sub> . .....	74
Figura 3.3 – Exemplo de uma curva de tensão versus deformação de uma amostra de aerogel de amido obtido neste trabalho. ....	76
Figura 3.4 – Aparência visual do gel de amido (10% de amido, gelatinizado a 90°C) após cada etapa de processo, onde TS1 e TS2 correspondem à primeira e segunda troca do solvente, respectivamente. ....	78
Figura 3.5 – Encolhimento volumétrico total (EV <sub>t</sub> ) dos aerogéis de amido/ágar. Letras diferentes no mesmo grupo de amostras (gelatinizadas a 90 ou 110°C) indicam houve diferença significativa entre elas (p < 0.05). ....	80
Figura 3.6 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de (a) aerogéis de amido/ágar, (b) grânulos de amido não processados e (c) partículas de ágar. (d) Microscopia óptica de solução de amido.....	83
Figura 3.7 – Propriedades mecânicas dos aerogéis de amido/ágar: (a) curvas de tensão-deformação e (b) Módulo de Young em função da densidade aparente, onde as linhas tracejadas são a tendência linear encontrada neste trabalho.....	85
Figura 3.8 – Comportamento dos aerogéis de amido/ágar em meio aquoso: (a) perda de massa, (b) comportamento de intumescimento e (c) integridade do aerogel após imersão em água por 7 dias para amostras processadas a 110°C.....	86
Figura 3.9 – Encolhimento volumétrico total (EV <sub>t</sub> ) dos aerogéis de amido/MCC. ....	88
Figura 3.10 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis com 10% de amido, processados em diferentes temperaturas de gelatinização e concentrações de MCC: (a-b) 0%; (c-d) 0,25%; (e-f) 0,5%; (g-h) 1,0%. ....	90

Figura 3.11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis com 15% de amido, processados em diferentes temperaturas de gelatinização e concentrações de MCC: (a-b) 0%; (c-d) 0,25%; (e-f) 0,5%; (g-h) 1,0%. .....	91
Figura 3.12 – Propriedades mecânicas de amido puro (10 e 15% em peso) e de aerogéis compósitos: (a-d) curvas de tensão-deformação e (e-f) Módulo de Young em função da densidade aparente, onde as linhas tracejadas são a tendência linear encontrada neste trabalho. ....	93
Figura 3.13 – Comportamento dos aerogéis de amido/MCC em meio aquoso: (a) perda de massa, (b) capacidade de absorção de água e (c) avaliação da integridade do aerogel após imersão em água por 7 dias para amostras processadas a 110 ° C. ....	95
Figura 3.14 – Espectros de FTIR de amostras de aerogéis e dos biopolímeros puros.	96
Figura 4.1 – Diagramas qualitativos das amostras com diferentes concentrações de amido e razão mássica de aditivo:DMSO. ....	105
Figura 4.2 – Aspecto visual das amostras preparadas com diferentes concentrações de amido, tipo de aditivo e razão mássica de aditivo:DMSO. ....	106
Figura 4.3 – Parâmetros de solubilidade da mistura ( $\delta m$ ) de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) versus a concentração de aditivo (20, 30, 50, 70 e 80%). O comportamento de gelificação das amostras é representada por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; verde = semelhante a gel; azul = gel forte. ....	107
Figura 4.4 – Parâmetros individuais de solubilidade plotados em espaço Hansen tridimensional para misturas binárias de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) em diferentes proporções de aditivo:DMSO (20:80, 30:70, 50:50, 70:30 e 80:20). O comportamento de gelificação das amostras é representado por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; laranja = líquido grosso; verde = semelhante a gel; azul = gel forte. ....	109
Figura 4.5 – Parâmetros de solubilidade de Hansen plotados em 3D para misturas binárias de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) e contendo diferentes concentrações de amido: (a) 3%, (b) 5%, (c) 7,5%, (d) 10% e (e) 15%. O comportamento de gelificação das amostras é representado por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; laranja = líquido grosso; verde = semelhante a gel; azul = gel forte. ....	110



Figura 4.6 – Perfil $G'$ e $G''$ de amostras com concentrações de amido de (a) 5% e (b) 7,5% e diferentes proporções de água:DMSO. ....	112
Figura 4.7 – Perfil $G'$ e $G''$ de amostras com concentrações de amido de (a) 10% e (b) 15% e diferentes proporções de água:DMSO.....	113
Figura 4.8 – Perfil dos módulos de elasticidade $G'$ (pontos pretos) e viscosidade $G''$ (pontos brancos) da amostra contendo 15% de amido e proporção de 50:50 de propilenoglicol:DMSO. ....	114
Figura 4.9 – Imagens de MEV das amostras (a) A7.5_A70 e (b) S7.5_A80 submetidas a troca de solvente de 24 horas. ....	116

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Exemplos de indústrias de aerogéis, seus produtos e aplicações .....	37
---	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Condições de processo e propriedades físico-químicas de alguns aerogéis de amido reportados na literatura. ....	54
Tabela 3.1 – Características dos biopolímeros utilizados na síntese dos aerogéis.....	71
Tabela 3.2 – Planejamento experimental utilizado no preparo dos hidrogéis híbridos de amido/ágar e compósitos de amido/MCC. Percentual da massa de biopolímero em relação à massa de solução. ....	73
Tabela 3.3 – Encolhimento volumétrico (EV) dos aerogéis híbridos de amido e ágar durante as etapas de processamento do aerogel.....	80
Tabela 3.4 – Propriedades físicas dos aerogéis híbridos de amido/ágar gelatinizados a 90 e 110°C. ....	82
Tabela 3.5 – Encolhimento volumétrico dos aerogéis híbridos de amido e ágar durante as etapas de processamento do aerogel.....	87
Tabela 3.6 – Propriedades de textura dos aerogéis de amido e ágar processados em diferentes temperaturas de gelatinização. ....	89
Tabela 4.1 – Amostras selecionadas para produção de aerogéis.....	114
Tabela 4.2 – Propriedades de textura das amostras submetidas à uma troca de solvente de 24 h. ....	115
Tabela 4.3 – Propriedades de textura das amostras submetidas à uma troca de solvente de 48 h. ....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

3D Tridimensional

BET Brunauer-Emmett-Teller

BJH Baret-Joyner-Halenda

MCC Celulose Microcristalina

CO<sub>2</sub> Dióxido de Carbono

DMSO Dimetilsulfóxido

etOH Etanol

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G Gel

GF Gel forte

GRAS Geralmente Reconhecido Como Seguro

HCl Ácido clorídrico

IR Infravermelho

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

LATESC Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica

L Líquido

L Líquido espesso

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

N<sub>2</sub> Nitrogênio

PG Propileno Glicol

RF Resorcinol-formaldeído

sc-CO<sub>2</sub> Dióxido de Carbono Supercrítico

sol-gel Solução e Gel

TS troca do solvente

TUHH Universidade de Tecnologia de Hamburgo-Harburg

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

UV Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

A (m<sup>2</sup>) Área  
C Constante  
D<sub>p</sub> (nm) Diâmetro do Poro  
d (cm ou nm) Diâmetro  
E (MPa) Módulo de Young  
E<sub>s</sub> (MPa) Módulo de Young Específico  
EV (%) Encolhimento Volumétrico  
F (N) Força  
h (cm) Altura  
L<sub>0</sub> (cm) Comprimento inicial  
m (g) Massa  
pH Potencial Hidrogeniônico  
S<sub>a</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) Área superficial específica  
T (°C) Temperatura  
t (min) Tempo  
T<sub>c</sub> (°C) Temperatura Crítica  
v (cm.min<sup>-1</sup>) Velocidade de Compressão  
V (cm<sup>3</sup>) Volume  
V<sub>ap</sub> (cm<sup>3</sup>) Volume Aparente  
V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) Volume de Poro  
V<sub>re</sub> (cm<sup>3</sup>) Volume Real  
Y<sub>v</sub> (%) Rendimento Volumétrico  
ε Deformação  
ε (%) Porosidade  
θ Ângulo de Contato  
κ (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) Condutividade Térmica  
ρ (g.cm<sup>-3</sup>) Densidade  
ρ<sub>ap</sub> (g.cm<sup>-3</sup>) Densidade Aparente  
ρ<sub>re</sub> (g.cm<sup>-3</sup>) Densidade Real  
σ (MPa) Tensão

$\delta$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade de Hildebrand

$\delta_m$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade da mistura

$\delta_d$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade das interações dipolo-dipolo

$\delta_p$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade das interações polares

$\delta_h$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade das pontes de hidrogênio

$\delta_h$  (MPa<sup>1/2</sup>) Parâmetro de solubilidade total

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1	OBJETIVOS .....	27
1.1.1	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>27</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DOS AEROGÉIS À</b>	
	<b>BASE DE AMIDO: UMA REVISÃO .....</b>	<b>28</b>
2.1	OS AEROGÉIS .....	28
2.1.1	<b>Aspectos históricos.....</b>	<b>28</b>
2.1.2	<b>Processamento geral dos aerogéis .....</b>	<b>30</b>
2.1.3	<b>Definição, propriedades e classificação dos aerogéis.....</b>	<b>31</b>
2.1.4	<b>Principais aplicações dos aerogéis .....</b>	<b>34</b>
2.2	O AMIDO .....	37
2.2.1	<b>Características estruturais do grânulo de amido.....</b>	<b>38</b>
2.2.2	<b>Propriedades funcionais do amido: gelatinização e retrogradação .....</b>	<b>40</b>
2.3	AEROGÉIS À BASE DE AMIDO .....	42
2.3.1	<b>Aspectos históricos.....</b>	<b>43</b>
2.3.2	<b>Processamento geral dos aerogéis à base de amido .....</b>	<b>44</b>
2.3.2.1	<i>Formação do hidrogel .....</i>	<i>45</i>
2.3.2.2	<i>Troca do solvente.....</i>	<i>46</i>
2.3.2.3	<i>Secagem .....</i>	<i>47</i>
2.3.3	<b>Estratégias de produção .....</b>	<b>48</b>
2.3.3.1	<i>Síntese de monólitos .....</i>	<i>48</i>
2.3.3.2	<i>Síntese de micropartículas.....</i>	<i>49</i>
2.3.3.3	<i>Síntese de aerogéis híbridos/compósitos .....</i>	<i>50</i>

2.3.4	<b>Métodos não convencionais para obtenção do gel de amido: gelificação induzida por solventes</b> .....	51
2.3.5	<b>Impacto ambiental do processamento de aerogéis à base de amido</b> .....	52
2.4	<b>PROPRIEDADES DOS AEROGÉIS À BASE DE AMIDO E MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO</b> .....	53
2.4.1	<b>Propriedades de textura</b> .....	53
2.4.1.1	<i>Densidades aparente e real</i> .....	53
2.4.1.2	<i>Área superficial específica, volume e tamanho de poros e morfologia interna</i> ....	59
2.4.2	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	60
2.4.3	<b>Propriedades térmicas</b> .....	62
2.4.4	<b>Capacidade de absorção de água, solubilidade e molhabilidade</b> .....	63
2.4.5	<b>Cristalinidade e digestibilidade</b> .....	64
2.5	<b>APLICAÇÕES DOS AEROGÉIS A BASE DE AMIDO</b> .....	64
2.5.1	<b>Carreamento de compostos ativos e liberação controlada</b> .....	64
2.5.2	<b>Medicina regenerativa</b> .....	66
2.5.3	<b>Como <i>template</i> na fabricação de novos materiais</b> .....	66
2.5.4	<b>Aplicações direcionadas à área de alimentos</b> .....	67
2.6	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE</b> .....	67
3	<b>DELINEAMENTO DAS PROPRIEDADES DOS AEROGÉIS À BASE DE AMIDO ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE ÁGAR E CELULOSE MICROCRISTALINA (mcc)</b> .....	69
3.1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	69
3.2	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	71
3.2.1	<b>Reagentes</b> .....	71
3.2.2	<b>Processamento dos aerogéis híbridos e compósitos</b> .....	72
3.2.2.1	<i>Formação do hidrogel</i> .....	72
3.2.2.2	<i>Troca do solvente</i> .....	73
3.2.2.3	<i>Secagem supercrítica</i> .....	73



3.2.3	<b>Encolhimento volumétrico .....</b>	<b>74</b>
3.2.4	<b>Densidade aparente, densidade real e porosidade .....</b>	<b>75</b>
3.2.5	<b>Área superficial, diâmetro e volume de poro .....</b>	<b>75</b>
3.2.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>75</b>
3.2.7	<b>Teste mecânico de compressão .....</b>	<b>76</b>
3.2.8	<b>Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>77</b>
3.2.9	<b>Estabilidade em meio aquoso.....</b>	<b>77</b>
3.2.10	<b>Capacidade de absorção de água .....</b>	<b>77</b>
3.2.11	<b>Análise estatística.....</b>	<b>77</b>
3.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>78</b>
3.3.1	<b>Aparência visual dos aerogéis.....</b>	<b>78</b>
3.3.2	<b>Aerogéis híbridos de amido/ágar.....</b>	<b>79</b>
3.3.2.1	<i>Encolhimento volumétrico .....</i>	<i>79</i>
3.3.2.2	<i>Propriedades de textura .....</i>	<i>81</i>
3.3.2.3	<i>Propriedades mecânicas.....</i>	<i>84</i>
3.3.2.4	<i>Capacidade de absorção de água e estabilidade em meio aquoso .....</i>	<i>85</i>
3.3.3	<b>Aerogéis compósitos de amido/MCC .....</b>	<b>87</b>
3.3.3.1	<i>Encolhimento volumétrico .....</i>	<i>87</i>
3.3.3.2	<i>Propriedades de textura .....</i>	<i>88</i>
3.3.3.3	<i>Propriedades mecânicas.....</i>	<i>92</i>
3.3.3.4	<i>Capacidade de absorção de água e estabilidade em meio aquoso .....</i>	<i>94</i>
3.3.4	<b>Interação química entre os biopolímeros .....</b>	<b>96</b>
3.4	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
4	<b>GELIFICAÇÃO DO AMIDO INDUZIDA POR SOLVENTES E SÍNTESE DE AEROGÉIS .....</b>	<b>98</b>
4.1	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>98</b>

4.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	100
<b>4.2.1</b>	<b>Reagentes.....</b>	<b>100</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Gelificação do amido induzida por solventes.....</b>	<b>100</b>
4.2.2.1	<i>Preparo da solução estoque de amido/DMSO.....</i>	<i>100</i>
4.2.2.2	<i>Preparo das amostras.....</i>	<i>101</i>
4.2.2.3	<i>Avaliação qualitativa das amostras.....</i>	<i>101</i>
4.2.2.4	<i>Medidas reológicas.....</i>	<i>101</i>
4.2.2.5	<i>Parâmetros de solubilidade de Hansen.....</i>	<i>102</i>
<b>4.2.3</b>	<b>Síntese dos aerogéis.....</b>	<b>102</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Caracterização dos aerogéis.....</b>	<b>103</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
<b>4.3.1</b>	<b>Estudo sistemático da gelificação de amido induzida por solventes.....</b>	<b>103</b>
4.3.1.1	<i>Aparência visual das amostras e classificação qualitativa.....</i>	<i>103</i>
4.3.1.2	<i>Gelificação do amido e correlação com os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP).....</i>	<i>107</i>
4.3.1.3	<i>Medidas reológicas.....</i>	<i>111</i>
<b>4.3.2</b>	<b>Propriedades de textura do aerogel.....</b>	<b>114</b>
4.4	CONCLUSÕES.....	116
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>118</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>120</b>
	<b>APÊNDICE A – Microscopia das amostras de amido de milho, ágar e MCC</b>	<b>135</b>
	<b>APÊNDICE B – Definição dos níveis das variáveis de processamento dos aerogéis híbridos e compósitos.....</b>	<b>136</b>
	<b>APÊNDICE C – Parâmetros de solubilidade das misturas binárias de aditivo:DMSO.....</b>	<b>138</b>

<b>APÊNDICE D – Definição das condições de preparo da solução estoque de amido/DMSO e preparo das amostras.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE E – Definição das condições de troca do solvente - Capítulo 4: gelificação do amido induzida por solventes .....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE F – Encolhimento volumétrico Capítulo 4: gelificação do amido induzida por solventes .....</b>	<b>146</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os aerogéis são uma classe de materiais sólidos porosos, caracterizados por sua enorme área superficial específica, estrutura de poros abertos em escala mesométrica e baixíssima densidade. Devido a estas propriedades peculiares, os aerogéis encontram aplicações nas mais diversas áreas. Estes materiais são obtidos a partir da secagem de um gel úmido, os quais têm sido preparados principalmente com compostos inorgânicos e polímeros sintéticos. Com o crescente interesse no desenvolvimento de produtos e processos mais sustentáveis uma nova classe de aerogéis surgiu na última década: os bioaerogéis, produzidos a partir de biopolímeros. Amido, alginato, pectina e celulose são alguns exemplos de biopolímeros já testados na síntese destes materiais. Como resultado, eles apresentam as excelentes propriedades dos aerogéis aliadas àquelas inerentes dos biopolímeros como biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade. Estas características indicam o potencial dos aerogéis não apenas na substituição dos plásticos derivados do petróleo como também na expansão do seu uso em áreas ainda pouco exploradas pela tecnologia como alimentos, medicina e biotecnologia (AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011).

O amido é o segundo biopolímero mais abundante na natureza depois da celulose. Em função disto, ele pode ser obtido em larga escala a partir diversas fontes renováveis e de baixo custo como batata, mandioca, arroz e milho. A propriedade de formação de gel que exhibe quando aquecido em meio aquoso, aliada à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, faz dele um biopolímero versátil para inúmeras aplicações em diversas áreas. Assim, o amido é uma matéria-prima bastante atrativa na síntese de biomateriais para aplicações avançadas, particularmente os aerogéis.

Os aerogéis à base de amido são comumente obtidos seguindo-se três etapas: 1) gelificação térmica, que envolve a formação de um hidrogel através dos processos de gelatinização e retrogradação, 2) troca do solvente, a qual é uma etapa preparatória para o processo subsequente de secagem e consiste na substituição da água dos poros do hidrogel por etanol e 3) secagem supercrítica com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011a). Após a obtenção do hidrogel, as etapas subsequentes devem preservar ao máximo a microestrutura tridimensional previamente formada. Por isso, as propriedades dos aerogéis à base de amido são moduladas principalmente durante a formação do hidrogel. Entre as aplicações já testadas com sucesso para estes materiais estão a liberação

controlada de compostos ativos, isolamento térmico e como *template* para fabricação de outros materiais.

Apesar das diversas vantagens citadas, os aerogéis baseados em amido puro são, geralmente, frágeis, quebradiços e desestabilizam-se facilmente em meio aquoso, devido à alta hidrofilicidade e baixa flexibilidade, o que pode ser limitante para algumas aplicações. Para contornar estas desvantagens, alguns autores tem proposto a mistura do amido com outros biopolímeros (MARTINS et al., 2015a; SHAMSURI; ABDULLAH; DAIK, 2012; WANG et al., 2018). Esta é uma técnica simples e viável de implementar, ao mesmo tempo que permite o delineamento de características específicas no material final. Neste contexto, os biopolímeros ágar e celulose microcristalina (MCC) apresentam reconhecida capacidade de formar materiais com novas funcionalidades em relação aos derivados de amido puro (JUMAIDIN et al., 2016; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). No entanto, estudos da mistura destes biopolímeros com amido de milho para formar aerogéis ainda são escassos.

A gelificação térmica em meio aquoso é a via clássica para obtenção de hidrogéis de amido, mas outros solventes além da água podem ser utilizados para este fim, o que dependerá da capacidade do solvente para formar pontes de hidrogênio com as moléculas do polissacarídeo. O dimetil sulfóxido (DMSO) é um dos solventes mais amplamente utilizados na solubilização dos grânulos de amido. Já é conhecido na literatura que transições de fase, de líquido para gel, em soluções de amido/DMSO podem ser alcançadas através da adição de um segundo solvente, normalmente água (ANTONIOU et al., 2010a, 2010b; CHEETHAM; TAO, 1998; MCGRANE et al., 2004; PTASZEK et al., 2017). A maioria dos estudos, no entanto, utilizam a água neste sistema com o intuito de investigar as propriedades das transições conformacionais das moléculas de amilose e amilopectina e muito pouco se conhece sobre a formação do gel e reologia destes sistemas. Além disso, estudos envolvendo o uso de solventes orgânicos para promover a formação de gel de amido de milho são escassos na literatura. Conseqüentemente, há diversos caminhos em aberto para investigar o mecanismo de gelificação do amido em misturas aquosas e não aquosas, elucidando suas propriedades reológicas e as características do aerogel resultante que, ao melhor de nosso conhecimento, ainda não foi relatado na literatura.

A partir do exposto, nota-se que as propriedades de gelificação do amido aliadas à tecnologia de aerogéis oferecem uma grande oportunidade para o desenvolvimento de materiais sustentáveis para aplicações avançadas. Além disso, esta é uma estratégia com enorme potencial para expandir a utilização do amido e valorizá-lo como matéria-prima.

## 1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese de doutorado.

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi explorar o amido de milho como matriz polimérica na síntese de aerogéis, aprimorar suas propriedades físico-químicas e desenvolver uma nova estratégia de processamento.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Com base no objetivo geral da tese, os objetivos específicos do primeiro estudo foram:

- Sintetizar aerogéis à base de amido de milho pelo método convencional de gelificação térmica e secagem supercrítica com CO<sub>2</sub> e investigar o efeito das variáveis de processo nas propriedades do material;
- Sintetizar aerogéis híbridos de amido/ágar e compósitos de amido/MCC pelo método convencional de gelificação térmica e secagem supercrítica com CO<sub>2</sub> e investigar o efeito da adição dos biopolímeros nas propriedades dos aerogéis baseados em amido;
- Desenvolver uma nova rota para a síntese de aerogéis à base de amido de milho utilizando a técnica não convencional de gelificação induzida por solventes, seguida de secagem supercrítica com CO<sub>2</sub>;
- Elucidar as propriedades dos aerogéis à base de amido de milho obtidos pelo método não convencional de gelificação induzida por solventes.

## **2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DOS AEROGÉIS À BASE DE AMIDO: UMA REVISÃO**

Aerogéis à base de amido foram produzidos pela primeira vez por Glenn e Irving, em 1995, mas apenas na última década estes materiais voltaram a ser investigados por diversos grupos de pesquisa, com um número crescente de artigos publicados na área a cada ano. Contudo, as informações sobre a produção, propriedades e métodos de determinação e potenciais aplicações destes materiais ainda se encontram dispersas na literatura. Assim, este capítulo tem como objetivo reunir informações técnico-científicas e discutir o estado da arte sobre o desenvolvimento e aplicação dos aerogéis de amido.

Este é o primeiro trabalho na área da Tecnologia de Aerogéis apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Assim, com o intuito de situar o leitor no contexto do tema pesquisado, o capítulo inicia-se com um breve histórico sobre a tecnologia e, em seguida, o texto é direcionado aos aerogéis à base de amido.

### **2.1 OS AEROGÉIS**

A seguir, os aspectos históricos da criação e desenvolvimento dos aerogéis bem como suas principais propriedades e potenciais aplicações são apresentados.

#### **2.1.1 Aspectos históricos**

A invenção dos aerogéis foi datada em 1931 pelo cientista Samuel Stephen Kistler em um breve comunicado na revista *Nature*, cuja pesquisa foi realizada em parceria com cientistas da Universidade do Pacífico e Universidade de Stanford, ambas na Califórnia, EUA. Neste documento, Kistler relata um novo procedimento para realizar a secagem de um gel baseado na tecnologia de fluidos supercríticos. A ideia consistiu em substituir o líquido preenchendo os poros de um gel por ar (daí o termo “aerogel”) com pouco ou nenhum encolhimento do volume do material.

Na época, os géis eram comumente secos através de evaporação. No entanto, a técnica causava um grande encolhimento do gel e o resultado era uma massa dura e vítrea. O fenômeno ocorria devido a formação de uma interface líquido-vapor no interior dos poros do gel durante



o processo de secagem, o que induzia a ação de forças capilares nas fibrilas do gel e a consequente compressão do material. Kistler, considerando que o gel era por si só uma estrutura tridimensional altamente porosa, deduziu que seria necessário apenas evitar ou reduzir ao mínimo a ação das forças capilares nas fibrilas do gel durante a secagem (KISTLER, 1932).

A ideia do pesquisador para secar os géis úmidos pode ser melhor compreendida a partir de suas próprias palavras: “se um líquido é mantido sob uma pressão sempre maior que a pressão de vapor, e a temperatura é aumentada acima do seu valor crítico, este será transformado em um fluido supercrítico, sem que duas fases estejam presentes em qualquer momento”. Assim, Kistler preparou o gel e colocou-o em uma autoclave por um determinado período de tempo, nas condições supercríticas de pressão e temperatura do respectivo líquido preenchendo os poros do gel. Após, ele despressurizou o sistema e coletou o material seco (KISTLER, 1931; SMIRNOVA, 2002).

Em uma segunda publicação, em 1932, Kistler relata com detalhes a síntese de diversos aerogéis derivados de compostos inorgânicos (como sílica, alumina e óxido de ferro) e biopolímeros (celulose, gelatina, albumina e ágar). Solventes como etanol, éter e água foram utilizados no preparo dos géis úmidos. O alto ponto crítico da água ( $P_c = 22 \text{ MPa}$ ,  $T_c = 374^\circ\text{C}$ ), no entanto, limitava seu uso no preparo dos aerogéis. Nesta condição, a água causava a degradação do material e corrosões no equipamento. Para contornar estas desvantagens, Kistler introduziu uma nova etapa antes de se proceder a secagem, conhecida hoje como troca do solvente. Nesta etapa, ele removeu a água do gel imergindo-o em etanol diversas vezes para garantir que seus poros estivessem completamente preenchidos com o novo solvente e, em seguida, repetiu o processo utilizando éter etil e outros solventes de acordo com o tipo de gel. Assim, condições mais amenas de processo puderam ser aplicadas (ponto crítico do etil éter:  $P_c = 36 \text{ bar}$ ;  $T_c = -79^\circ\text{C}$ ) (KISTLER, 1932).

Em 1937, Kistler depositou uma patente sobre os métodos de produção dos aerogéis e, em 1940, foi iniciada a primeira produção em escala industrial de aerogéis derivados de sílica, pela Monsanto Chemical Company (Massachusetts, EUA). Contudo, devido ao alto custo de manufatura e o surgimento de materiais mais competitivos, a produção na unidade foi cessada por volta dos anos 70 (AYERS, 2000; PIERRE, 2011). No meio acadêmico os aerogéis permaneceram esquecidos por muitos anos desde a data da sua descoberta, em 1931. Uma das razões era porque a produção destes materiais requeria longas etapas de processo, o rendimento final era baixo e o material formado bastante frágil. Foi por volta de 1968 que pesquisadores franceses conseguiram simplificar substancialmente o processamento dos aerogéis de sílica e a

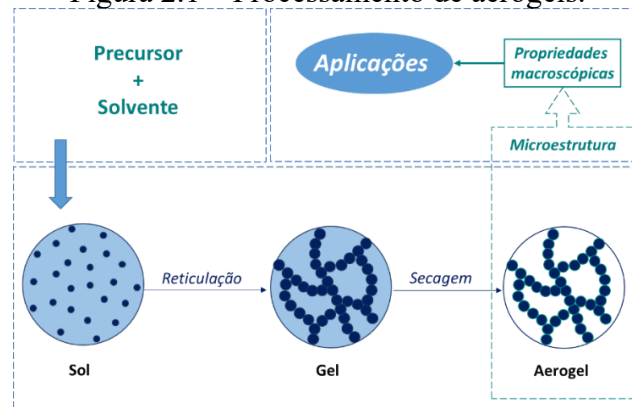
tecnologia ganhou novamente a atenção de diversos pesquisadores ao redor do mundo (CANTIN et al., 1974; GURAVI et al., 2010; HÜSING; SCHUBERT, 1998). Na abordagem moderna, proposta por Tewari et al. (1985) e chamada de secagem supercrítica a baixa temperatura, a água no gel é trocada por etanol, que por sua vez é extraído com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ponto crítico do CO<sub>2</sub> P<sub>c</sub>=7,4 MPa T<sub>c</sub>= 31°C). Essa metodologia melhorou bastante a segurança do processo e abriu novas possibilidades para aerogéis derivados de hidrogéis (GURIKOV et al., 2019; TEWARI; HUNT; LOFFTUS, 1985).

Desde os anos 70 até a atualidade muitos avanços foram alcançados dentro da Tecnologia de Aerogéis como a elucidação dos processos físicos e químicos envolvidos nas diferentes etapas de processo, aprimoramento dos métodos de caracterização e surgimento de novas técnicas de secagem, como a liofilização. Além disso, diversos compostos químicos têm sido testados na síntese destes materiais, tornando-os cada vez mais adaptáveis para usos em diversas áreas do conhecimento (DU et al., 2013; PIERRE e PAJONK, 2002).

### **2.1.2 Processamento geral dos aerogéis**

Como indicado na seção anterior, a síntese dos aerogéis começa com a transformação de uma solução/dispersão de partículas em um gel úmido. Após formado, o gel pode ser seco através de técnicas como evaporação, liofilização e secagem supercrítica (MALEKI et al., 2016). Apesar da simplicidade do processo, uma série de reações químicas e físicas podem ser aplicadas para se obter o gel úmido, as quais influenciam enormemente as propriedades do material resultante e determinam sua aplicação (DU et al., 2013; HÜSING e SCHUBERT, 1998) (Figura 2.1). Para informações mais aprofundadas, os leitores são encaminhados para algumas leituras excelentes na área como Aegerter, Leventis e Koebel (2011), Kistler (1932), García-González et al. (2011).

Figura 2.1 – Processamento de aerogéis.



Fonte: Adaptado de DU et al. (2013)

### 2.1.3 Definição, propriedades e classificação dos aerogéis

Com o desenvolvimento da tecnologia de aerogéis ao longo dos anos, o termo “aerogel” foi ganhando diferentes conceitos e, por isso, ainda não há uma definição clara na literatura para estes materiais. A IUPAC apresenta uma definição bastante simples: “aerogel é um gel constituído por um sólido microporoso, no qual a fase dispersa é um gás” (ALEMÁN et al., 2007). Contudo, materiais que não são considerados típicos aerogéis, como zeólitos e vidros microporosos e os quais não derivam de um gel, se enquadram nessa definição, tornando-a geral e inapropriada. Além disso, a definição se refere a materiais estritamente microporosos (diâmetro de poro  $< 2$  nm), mas o uso do termo “aerogel” evoluiu e agora também abrange os materiais mesoporosos (2–50 nm). Alguns autores incluem nesta categoria materiais que são macroporosos ( $> 50$  nm), embora o termo “espuma de células abertas” seja mais adequado para este último caso (ZHAO et al., 2018).

Recentemente, Smirnova e Gurikov (2017) propuseram uma definição que parece ser bastante abrangente e satisfatória, pois fornece uma descrição completa do material e dos meios de sua produção: “Um aerogel é uma rede coloidal ou polimérica aberta, não fluida, que consiste em partículas ou fibras unidas livremente, que é expandido em todo o seu volume por um gás e, portanto, exibe baixíssima densidade e alta área superficial específica. Os aerogéis são, geralmente, formados removendo-se todos os agentes intumescentes de um gel inicial sem redução substancial do seu volume ou compactação da rede”. Mais especificamente, têm sido considerados como aerogéis os materiais que apresentam densidades variando entre 0,003-0,4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , área superficial específica entre 20-1000  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , porosidade entre 80-99% e estrutura de poros abertos com diâmetros em sua maior parte na escala mesométrica.

A classificação dos aerogéis tem sido feita de diversas maneiras como, por exemplo, através da sua composição química, formato, microestrutura e método de secagem (DU et al., 2013; STERGAR; MAVER, 2016) (Figura 2.2).

Figura 2.2 – Classificação dos aerogéis.



Fonte: Adaptado de DU et al. (2013)

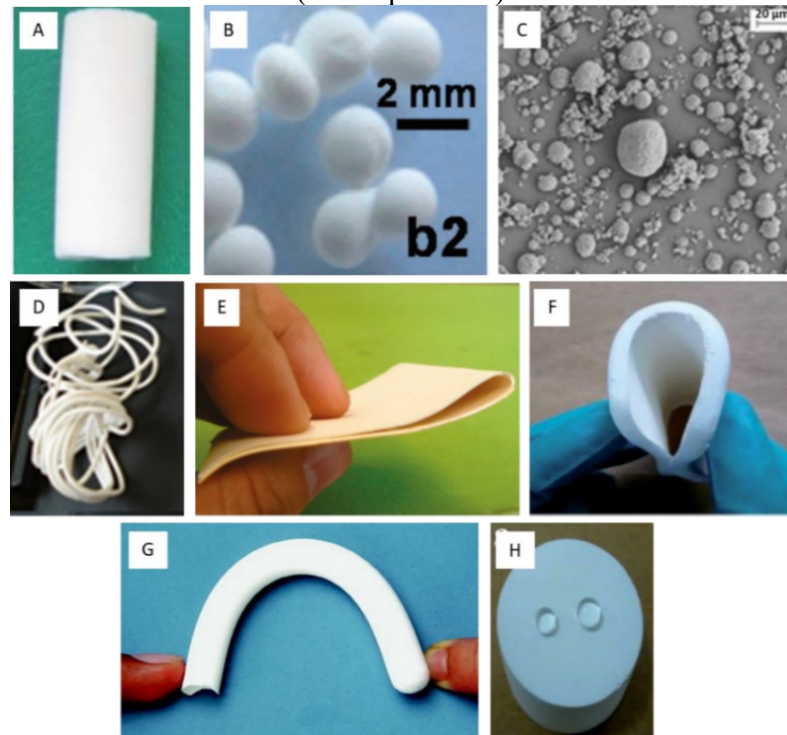
A distinção pela composição química é uma das classificações mais utilizadas para os aerogéis. Basicamente, eles podem ser definidos como inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos são produzidos principalmente a partir de sílica e seus derivados, mas também a partir de óxidos metálicos (HIRASHIMA, KOJIMA e IMAI, 1997), carbetos (LEVENTIS et al., 2010), nitretos ou derivados de calcogênios (AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011). Os aerogéis orgânicos, por sua vez, podem ser divididos em quatro subclasses:

- a) Biopoliméricos: feitos a partir de biopolímeros como alginato (ANTONYUK et al., 2015; DE MARCO et al., 2015), amido (GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A., ALNAIEF e SMIRNOVA, 2011), celulose (BENDAHOU et al., 2014), ágar (ROBITZER, RENZO e QUIGNARD, 2011), pectina (VERONOVSKI et al., 2014), albumina (SELMER et al., 2015), etc.;
- b) Baseados em polímeros sintéticos: poliuretano (DIASCORN et al., 2015; RIGACCI et al., 2004), acetato de polivinila (PVA) (SIMON-HERRERO et al., 2018), entre outros;
- c) Derivados de compostos fenólicos: geralmente a partir de resorcinol (PEKALA, 1989; SCHWAN, TANNERT e RATKE, 2016) ou melamina (NGUYEN e DAO, 1998);

- d) Aerogéis de carbono: obtidos pela pirólise dos aerogéis orgânicos citados anteriormente (BAKIERSKA et al., 2014; CHANG, CHEN e JIAO, 2010; ZHUO et al., 2016; PEKALA et al., 1998) ou diretamente a partir do óxido de grafeno (WORSLEY et al., 2010);

Os aerogéis também podem ser sintetizados utilizando-se apenas um único componente (orgânico ou inorgânico) ou a partir de misturas de componentes (inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico ou orgânico-orgânico), para formar aerogéis híbridos/compósitos (DU et al., 2013). Dependendo da composição química, eles podem apresentar-se como, por exemplo, materiais rígidos, flexíveis, hidrofílicos e hidrofóbicos (ULKER; ERKEY, 2014). Além disso, eles podem ser produzidos em diversos formatos como monólitos, partículas (*beads* ou micropartículas), fibras ou placas, como mostra a Figura 2.3.

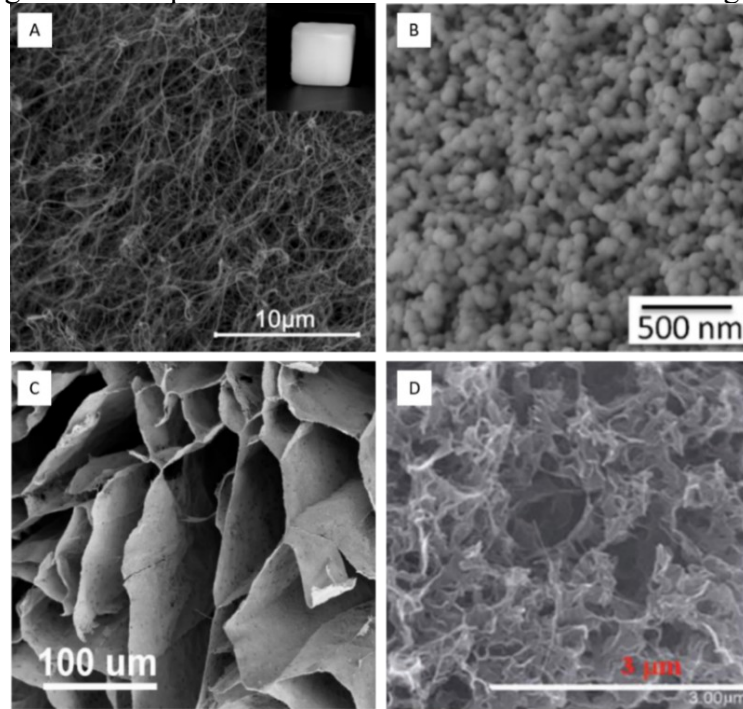
Figura 2.3 – Processabilidade dos aerogéis em diferentes morfologias e tamanhos: (a) monólito (poliamida) (b) *beads* (alginato) (c) micropartículas (híbridas de alginato e pectina), (d) fibras (celulose) e (e) placas (poliamida). Os aerogéis também podem ser projetados para serem, por exemplo, (f e g) altamente flexíveis (silsexquiosano) ou (h) superhidrofóbicos (silsexquiosano).



Fonte: (a) Gonçalves et al., 2016; (b) Quinard et al., 2008; (c) García-González et al., 2013; (d) Karagdali et al., 2015; (e) Guo et al., 2011; (f) Rao et al., 2006; (g) e (h) Yun et al., 2015

A microestrutura interna destes materiais pode ser formada por uma rede de fibrilas ou partículas interligadas como um colar de pérolas. Também é possível encontrar estruturas na forma de *honeycomb* ou irregulares como mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Tipos de microestrutura encontradas nos aerogéis.



Fonte: (a) Pircher et al (2014); (b) Wang et al (2013); (c) Zou et al (2010); (d) Nardechia et al (2013)

Outra classificação possível refere-se ao método de secagem empregado. Os géis secos através de fluidos supercríticos são comumente denominados como aerogéis, enquanto que aqueles obtidos via evaporação ou liofilização podem ser chamados de xerogéis (ALONSO-BUENAPOSADA et al., 2017) e criogéis (KUTLUSOY et al., 2017), respectivamente.

#### 2.1.4 Principais aplicações dos aerogéis

Como mostrado na seção anterior, os aerogéis são materiais muito versáteis, pois podem ser fabricados a partir de diferentes precursores e suas propriedades serem facilmente moduladas. Por isso, eles encontram aplicações em muitas áreas do conhecimento. Um resumo das principais aplicações dadas a estes materiais é mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Principais aplicações dos aerogéis.



Fonte: adaptado de Stergar e Marver (2016)

O uso mais recorrente dos aerogéis é como isolante térmico. Eles têm sido aplicados em sistemas criogênicos como no transporte e armazenamento de fluidos liquefeitos e materiais biomédicos, mas também em sistemas superaquecidos como tubulações e tanques para refinamento de petróleo. Também têm sido empregados como isolantes em aeronáutica, construção civil, eletrodomésticos e vestuário (AEGERTER, LEVENTIS e KOBEL, 2011; CUCE et al., 2014). Aerogéis de sílica, por exemplo, além de isolantes são transparentes à radiação solar. Por esta razão, eles são aplicados em vidraças na construção civil (GAO, JELLE e GUSTAVSEN, 2016; REIM et al., 2005; SCHULTZ, JENSEN e KRISTIANSEN, 2005) e painéis solares (REIM et al., 2002). Os aerogéis também são úteis no isolamento acústico, por exemplo, em câmaras anecóicas (salas que detêm a reflexão de ondas sonoras e eletromagnéticas) (FOREST, GIBIAT e WOIGNIER, 1998) e na construção de dispositivos ultrassônicos (GERLACH et al., 1992).

Aerogéis de sílica são capazes de absorver a energia cinética em deformações plásticas e elásticas. Por exemplo, no projeto Stardust da NASA, os aerogéis foram utilizados para coletar pó cósmico viajando em hipervelocidades ( $>3 \text{ km.s}^{-1}$ ) durante experimentos no espaço. A alta transparência destes materiais também possibilitou a observação direta da posição final das partículas capturadas (PERRUT, FRANÇAIS e CHAMPIGNEULLES, 2004; SMIRNOVA, 2002; TSOU et al., 2003).

Os aerogéis orgânicos e baseados em óxidos metálicos são excelentes materiais dielétricos e, por isso, bastante utilizados como isolantes em dispositivos de alta voltagem

(AWAKAMI et al., 2000). Por outro lado, aerogéis de carbono são condutores elétricos e podem ser aplicados como eletrodos em baterias e capacitores (CAO et al., 1998; PEKALA et al., 1998; PERRUT, FRANÇAIS e CHAMPIGNEULLES, 2004).

A alta porosidade e a grande área superficial dos aerogéis fazem com que estes materiais sejam ideais para aplicações como adsorventes (MATIAS et al., 2015; WÖRMEYER e SMIRNOVA, 2014), catalizadores (HU et al., 2016; PAJONK, 1991; SONG et al., 2016) e suporte de catalizadores (DUNN et al., 2005; GUILMINOT et al., 2007), armazenamento de hidrogênio (ROBERTSON e MOKAYA, 2013; RUEDA et al., 2016; TIAN et al., 2010), sensores químicos (K. CARROLL; ANDERSON, 2011), carreadores de compostos ativos (SMIRNOVA, I., SUTTIRUENGWONG e ARLT, 2004), entre outros.

Atualmente existem diversas unidades industriais de produção de aerogéis. O Quadro 1 apresenta alguns exemplos de empresas que produzem aerogéis derivados de diversos compostos químicos. Os aerogéis baseados biopolímeros ainda são obtidos apenas em escala laboratorial, mas as pesquisas acadêmicas para ampliação na escala de produção estão em andamento. Como exemplo, a parceria acadêmico-industrial estabelecida em 2015 sob o âmbito do projeto "*NanoHybrids - New generation of nanoporous organic and hybrid aerogels for industrial applications: from the lab to pilot scale production*" e financiado pelo programa Horizon 2020, da União Europeia (H2020-NMP-PILOTS-2015). O projeto pioneiro visa desenvolver aerogéis de biopolímeros adaptados para diferentes aplicações industriais e de consumo, como isolamento, adsorção de gás, alimentos e cuidados pessoais. A partir do projeto, um grande avanço poderá ser obtido para o processamento industrial desta classe de aerogéis.



Quadro 1 – Exemplos de indústrias de aerogéis, seus produtos e aplicações

<b>Indústria</b>	<b>Material</b>	<b>Aplicação</b>
Basf, Alemanha	Slentite® (placas de poliuretano)	Isolamento térmico
Aspen Aerogels Inc., Estados Unidos	- Pyrogel XT-E®, Pyrogel XTF®, Cryogel®, Cryogel Z® (mantas constituídas de aerogel de sílica e fibra de vidro); - Spaceloft Subsea® (mantas constituídas de aerogel de sílica, poliéster, fibra de vidro e grafite)	Isolamento térmico em sistemas criogênicos ou de aquecimento
Cabot, Estados Unidos	Lumira®, Enova® (sílica particulada); ThermalWrap® (mantas constituídas de grânulos de aerogel e fibra não têxtil)	Isolamento térmico, tintas, vestuário, construção civil e cosméticos
Aerogel TechnologiesTM, Estados Unidos	Classic Silica®, Airloy® Aerogéis de carbono e RF	Isolamento térmico e acústico
JIOS Aerogel, Coreia do Sul	JIOS AeroVa® Aerogel Powder (aerogel em pó, sem informações sobre a composição química)	Isolamento térmico
Thermablock Aerogels Ltd, Reino Unido	Thermablock Aerogel Insulation® (sem informações sobre a composição química)	Isolamento e conforto térmico em construção civil
Aerogel TechnologiesTM, Estados Unidos	Classic Silica®, Airloy® Aerogéis de carbono e RF	Isolamento térmico e acústico
JIOS Aerogel, Coreia do Sul	JIOS AeroVa® Aerogel Powder (aerogel em pó, sem informações sobre a composição química)	Isolamento térmico
Thermablock Aerogels Ltd, Reino Unido	Thermablock Aerogel Insulation® (sem informações sobre a composição química)	Isolamento e conforto térmico em construção civil

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.2 O AMIDO

O amido é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza e atua como reserva energética nas plantas. Ele também é a principal fonte de carboidratos da alimentação humana, representando cerca de 70% dos polissacarídeos da dieta (DENARDIN; SILVA, 2009). O milho está entre as principais fontes comerciais de amido, seguido pelo trigo, batata, mandioca e arroz (JANE, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Na produção mundial de milho, os Estados Unidos lideram a lista enquanto que o Brasil figura na segunda posição, com 384 e 64 milhões de toneladas produzidas em 2016, respectivamente (FAOSTAT, 2018). No Brasil, os grãos de milho são destinados principalmente para a alimentação animal (70%) e consumo humano (15%). Em menor escala, os grãos são enviados para exportação ou utilizados como matéria-prima industrial na obtenção de amido, óleo, cervejas, xarope de glicose, entre outros produtos alimentícios (RANUM; PEÑA-ROSAS; GARCIA-CASAL, 2014; STRAZZI 2013).

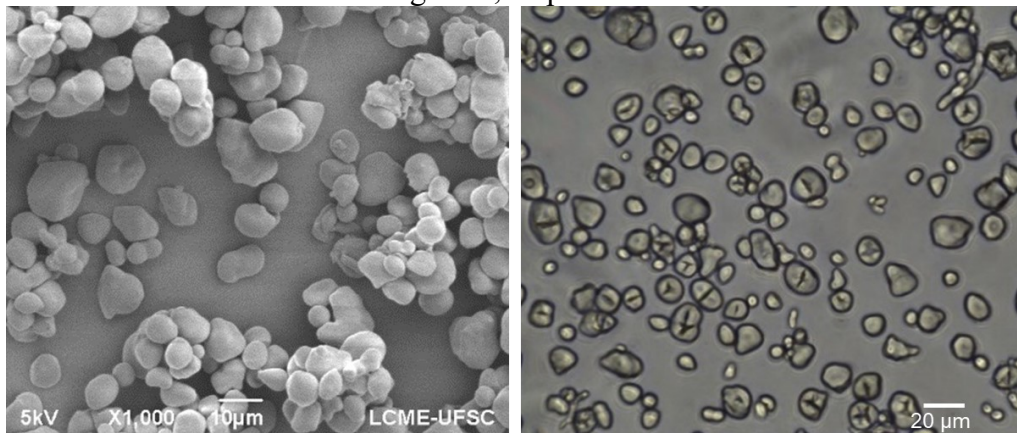
Comercialmente, os tipos de amido de milho disponíveis são baseados no teor de amilose: amido nativo (20-30% de amilose), amidos com alto teor de amilose (50, 70 e 90% de amilose) e amidos cerosos (isentos de amilose), sendo os dois últimos tipos provenientes de espécies geneticamente modificadas (JENKINS; DONALD, 1995). O amido também pode ser quimicamente modificado para atender determinadas especificações de aplicação.

O amido de milho, na sua forma nativa ou modificada, é principalmente utilizado na indústria de alimentos como agente espessante, gelificante, emulsificante e encapsulante. Ele também é empregado nas indústrias de papel e têxtil como, por exemplo, agente adesivo, de revestimento e espessante de impressão. Devido às suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, nos últimos anos este biopolímero também tem sido amplamente investigado na síntese de materiais, particularmente os aerogéis. Neste sentido, o amido é uma matéria-prima muito promissora uma vez que é amplamente disponível e de baixo custo (TADINI, 2017).

### **2.2.1 Características estruturais do grânulo de amido**

Os grânulos de amido de milho possuem um tamanho microscópico com diâmetros variando de 1 a 200  $\mu\text{m}$  e podem ter diversos formatos como oval, lenticular e esférico, dependendo da fonte botânica (SINGH et al., 2003). Em solução aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada (Figura 2.6). A refração da luz pelas suas regiões cristalinas resulta no aparecimento do que se chama “Cruz de Malta”, sendo que o centro da cruz é considerado o ponto original de crescimento do grânulo (ELIASSON, 2004; LAJOLO & MENEZES, 2006).

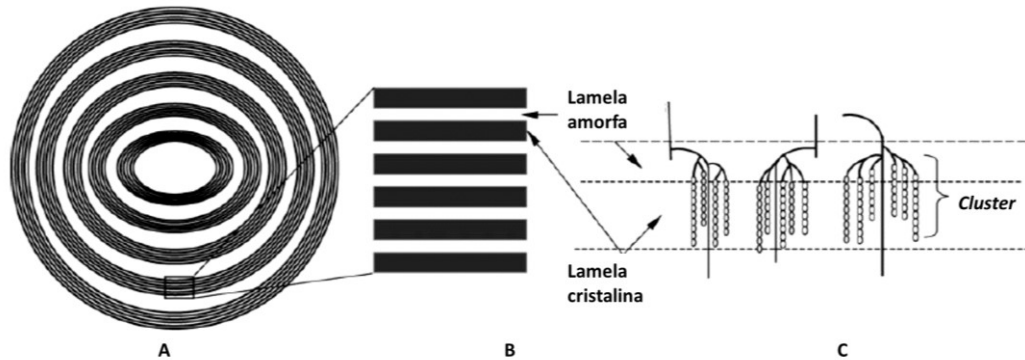
Figura 2.6 – Microscopias a) eletrônica de varredura (MEV) e b) óptica dos grânulos de amido de milho com alto teor de amilose (70%), indicando a sua morfologia e propriedade de birrefringência, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

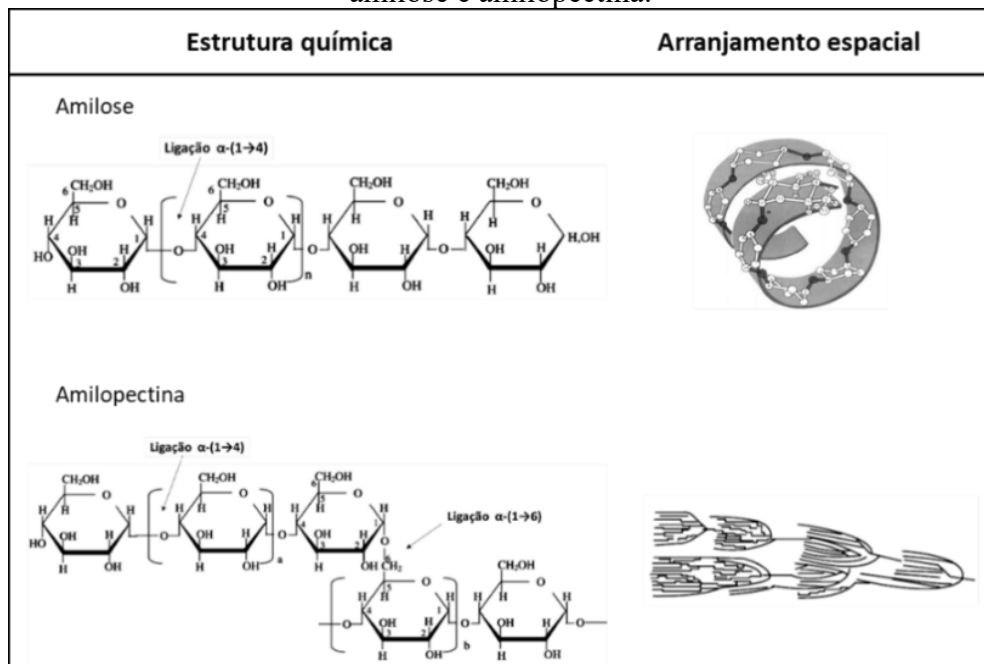
Os dois componentes majoritários do amido são os polissacarídeos amilose e amilopectina. Dentro do grânulo, estas duas moléculas encontram-se arranjadas radialmente em torno do núcleo, em forma de camadas, formando regiões amorfas e cristalinas (Figura 2.7). A amilose é um polímero de cadeia essencialmente linear, formado por unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosose ligadas em  $\alpha$ -(1,4), com algumas poucas ramificações em  $\alpha$ -(1,6). As cadeias estão dispostas em forma helicoidal, cujo interior contém átomos de hidrogênio e é lipofílico, enquanto que os grupos hidroxila, que conferem hidrofiliabilidade à cadeia, estão posicionados na parte exterior (WALSTRA, 2010). A amilopectina é altamente ramificada possuindo diversas ligações na posição  $\alpha$ -(1,6) além das ligações em  $\alpha$ -(1,4) (ELLIS et al., 1998). A estrutura molecular e a conformação espacial destas duas moléculas estão representadas na Figura 2.8. Outros componentes minoritários (<3%) presentes no grânulo incluem proteínas, lipídios e minerais (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015a; JANE, 2009; JENKINS; DONALD, 1995; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). As características estruturais do grânulo (formato, tamanho, proporção amilose/amilopectina, origem botânica, etc.) afetam grandemente as propriedades funcionais do amido e, conseqüentemente, determinam suas aplicações.

Figura 2.7 – Representação diagramática da estrutura lamelar do grânulo de amido. a) Pilhas de lamelas microcristalinas separadas por anéis de crescimento amorfo; b) vista ampliada das regiões amorfas e cristalinas e c) estruturas helicoidais duplas formadas por cadeias adjacentes de amilopectina dão origem a lamelas cristalinas. Os pontos de ramificação constituem as regiões amorfas.



Fonte: adaptado de Tester, Karkalas e Qi, 2004; Jenkins e Donald, 1995.

Figura 2.8 – Representação da estrutura molecular e conformação no espaço das moléculas de amilose e amilopectina.



Fonte: adaptado de Liu (2005), Bobbio (1985) e Hizukuri (1985).

## 2.2.2 Propriedades funcionais do amido: gelatinização e retrogradação

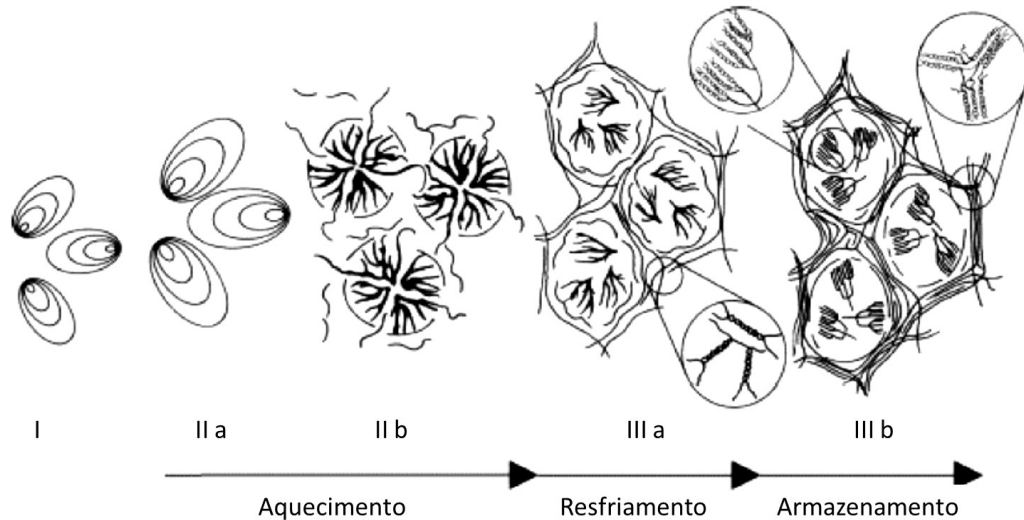
O amido nativo é um pó branco, obtido pela moagem dos grãos, que pode ser diretamente utilizado em algumas aplicações como, por exemplo, na formação de tabletes e excipientes em produtos farmacêuticos (BUILDERS; ARHEWOH, 2016). Contudo, a maior parte dos seus usos está relacionada às funcionalidades que os grânulos exibem quando passam

pelo processo de gelatinização, geralmente feito em meio aquoso sob aquecimento (ECKHOFF; WATSON, 2009).

Devido ao arranjo semicristalino das moléculas de amilose e amilopectina, os grânulos possuem uma estrutura densa e compacta e, por isso, são insolúveis em água fria. Mas, quando a dispersão aquosa de amido é aquecida, a energia térmica quebra as ligações de hidrogênio entre as cadeias de polissacarídeos e os grânulos começam a inchar com a presença da água, rompendo-se aos poucos; ao mesmo tempo, ocorre a perda da organização molecular e a amilose e amilopectina solubilizam-se no meio aquoso. Em escala macroscópica, a dispersão aquosa de amido perde sua opacidade e converte-se em uma solução viscosa e translúcida, também chamada de pasta (BEMILLER; WHISTLER, 2009). Estas transformações são irreversíveis e caracterizam o processo conhecido como gelatinização do amido, cuja faixa de temperatura em que ocorrem depende principalmente da fonte botânica (ATWELL et al., 1988).

A retrogradação é o termo usado para descrever as transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento da pasta de amido (ATWELL et al., 1988). Logo após a gelatinização, as moléculas de amilose e amilopectina se reassociam, através de pontes de hidrogênio, para formar parte de sua estrutura cristalina. Como consequência, a solubilidade dos polímeros no meio aquoso diminui e a viscosidade e turbidez da pasta aumentam. Em uma concentração suficientemente alta de amido (>6% w/w) a pasta converte-se em um gel, processo chamado de gelificação (BEMILLER e WHISTLER, 2010; MORRIS, 1990). O gel é uma estrutura de rede tridimensional formada pelas cadeias poliméricas na qual a água está aprisionada em seu interior. Durante o armazenamento do gel, e à medida que as interações poliméricas aumentam, a rede tridimensional formada se contrai e parte da água é expulsa do seu interior. Tal fenômeno é conhecido como sinérese (JACOBSON; OBANNI; BEMILLER, 1997). Um esquema dos processos de gelatinização e retrogradação do amido é apresentado na Figura 2.9 (WANG et al., 2015).

Figura 2.9 – Representação esquemática das alterações que ocorrem em uma mistura de amido e água durante seu aquecimento, resfriamento e armazenamento. (I) grânulos de amido nativo; (II) gelatinização: associada ao [a] inchaço, lixiviação de amilose e ruptura parcial de grânulos [b], resultando na formação de uma pasta de amido; (III) retrogradação: [a] formação de uma rede de amilose (gelificação/retrogradação da amilose) durante o resfriamento da pasta de amido e [b] formação de moléculas de amilopectina ordenadas ou cristalinas (retrogradação da amilopectina) durante o armazenamento.



Fonte: adaptado de Wang (2015).

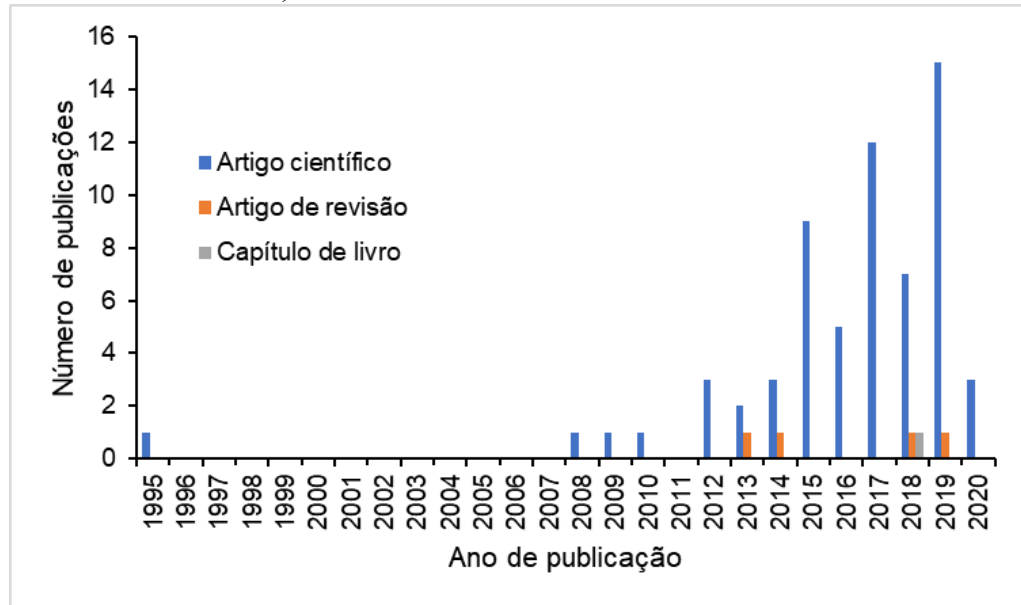
### 2.3 AEROGÉIS À BASE DE AMIDO

Para se preparar uma revisão sistemática e abrangente sobre os aerogéis baseados em amido, foi realizada uma meta-análise a partir da base de dados Scopus em 10 de março de 2020. As palavras-chave "starch" e "aerogel" foram utilizadas para incluir o maior número possível de arquivos em torno do assunto. Ao total foram listados 79 arquivos, entre artigos científicos, de revisão, capítulos de livro e artigos publicados em conferências. Estes foram, então, examinados individualmente, lendo-se o título, resumo, métodos e resultados. Os arquivos que apenas citavam o termo "aerogéis de amido", ou seja, não tratavam sobre a síntese, caracterização e/ou aplicação destes materiais, foram desconsiderados da revisão sistemática. A partir desta pesquisa, os seguintes resultados foram obtidos (Figura 2.10):

- Entre artigos científicos, de revisão e capítulos de livros, foram encontradas 68 publicações no total;
- Entre os anos de 1995 e 2014, cerca de 14 artigos (científicos e de revisão) sobre aerogéis baseados em amidos – puro ou misturado com outros compostos químicos – foram publicados;

- Entre 2015 até 2020 o número de publicações na área quase quadruplicou em relação aos anos anteriores, somando-se 54 publicações.

Figura 2.10 – Publicações relacionadas com aerogéis a base de amido entre os anos de 1995 até 2020, de acordo com a base de dados SCOPUS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos resultados acima nota-se que, embora os aerogéis à base de amido estejam em seus estágios iniciais de desenvolvimento, o interesse em pesquisas com estes materiais vem crescendo a cada ano, possivelmente devido a abordagem ecológica associada ao seu uso e à expansão da tecnologia de aerogéis nas áreas de ciências da vida.

### 2.3.1 Aspectos históricos

Os primeiros aerogéis de amido foram sintetizados por Glenn e Irving em 1995. Na época, os autores nomearam os materiais que obtiveram a partir de amidos de trigo e milho como "espumas microcelulares" (DRUEL et al., 2017; GLENN; IRVING, 1995) e demonstraram que as suas propriedades de isolamento térmico (condutividade térmica  $\sim 0,024 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) eram comparáveis aos materiais comerciais da época, como o poliestireno expandido (condutividade térmica  $\sim 0,036 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Apesar dos resultados promissores, os aerogéis à base de amido ficaram esquecidos por mais de uma década. Foi a partir de 2008 que surgiram novos estudos com estes materiais (MIAO et al., 2008) utilizando-se amidos de outras

fontes como batata (MEHLING et al., 2009). Neste mesmo período, pesquisas com aerogéis baseados em outros biopolímeros começaram a despontar (QUIGNARD; VALENTIN; DI RENZO, 2008) desde a sua criação em 1931 por Samuel Kistler.

Desde 1995 até a atualidade alguns marcos no desenvolvimento dos aerogéis de amido foram alcançados. Entre 2009 e 2013 foram publicados os primeiros estudos avaliando o efeito das variáveis de processo (tipo e concentração de amido, temperatura de gelatinização e retrogradação, tempo de secagem, etc.) nas propriedades de textura (morfologia interna, densidade, porosidade, área superficial, etc.) dos aerogéis (ALNAIEF et al., 2011; GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a; GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013; MEHLING et al., 2009). O potencial destes materiais como carreadores de fármacos também foi apontado nesta época, o que deu novas perspectivas de aplicação dos aerogéis em áreas que ainda não haviam sido exploradas pela tecnologia como fármacos e alimentos. Em 2012, García-González et al. (2012) adaptaram o método de emulsão-gelificação para produzir pela primeira vez aerogéis de amido na forma de micropartículas com o intuito de facilitar a incorporação do material em produtos e processos, pois até então estes eram sintetizados na forma de monólitos. Em 2015 surgiram os primeiros estudos avaliando a sustentabilidade e o *scale-up* do processamento destes materiais (MARCO et al., 2016). De 2015 até 2019, grande parte das publicações se concentraram em desenvolver aplicações para estes aerogéis como, por exemplo, condutores elétricos (GARCÍA et al., 2018; ZAMORA-SEQUEIRA et al., 2018), adsorventes (LUO et al., 2019), isolantes térmicos (DRUEL et al., 2017), embalagens para alimentos (FRANCO et al., 2018) e também como fonte de fibra dietética (UBEYITOGULLARI et al., 2018; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a).

### **2.3.2 Processamento geral dos aerogéis à base de amido**

A síntese dos aerogéis à base de amido é comumente feita através da via de secagem supercrítica com CO<sub>2</sub>, a qual envolve três etapas: 1) formação do hidrogel, que consiste na gelatinização do amido em meio aquoso sob aquecimento seguido de retrogradação; 2) troca do solvente, onde é feita a substituição da água presente nos poros do hidrogel por um solvente de maior afinidade pelo sc-CO<sub>2</sub>, usualmente etanol; e 3) secagem supercrítica, onde é feita a remoção do etanol utilizando-se o sc-CO<sub>2</sub>. A seguir, cada uma destas etapas será descrita com detalhes bem como variações nos métodos de obtenção destes materiais.



### 2.3.2.1 Formação do hidrogel

A formação do hidrogel é o ponto de partida mais comum na síntese dos aerogéis de biopolímeros em geral, incluindo os de amido. Como revisado anteriormente (item 2.2), o hidrogel pode ser obtido através do aquecimento do amido em meio aquoso, que promove a solubilização da amilose e amilopectina no meio (gelatinização), seguido do resfriamento da pasta e armazenamento da mesma (retrogradação), o que induz a reticulação das cadeias previamente solubilizadas e à formação do gel

Os amidos já testados na formação dos aerogéis incluem o de milho (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a; MEHLING et al., 2009), trigo (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016b), batata e ervilha (DRUEL et al., 2017), sendo o primeiro o mais comum. Estes aerogéis são comumente obtidos na forma de monólitos ou micropartículas. A concentração de amido normalmente utilizada varia entre 7 e 15% (m/m), a qual permite a obtenção de um hidrogel de composição uniforme e de firmeza adequada para manuseio nas etapas de processamento. (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a).

A formação da microestrutura do hidrogel é governada por diversos fatores, principalmente a temperatura de gelatinização e teor de amilose. A temperatura favorece a ruptura dos grânulos e liberação da amilose durante a gelatinização, enquanto que a amilose contribui para a formação de uma estrutura mais firme e coesa em relação à amilopectina. Isto se reflete nas propriedades dos aerogéis: em geral, quanto maior o grau de gelatinização do amido, mais uniforme é a microestrutura de poros formada, maior é a estabilidade mecânica e também a área superficial específica do material (DRUEL et al., 2017; GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013; MEHLING et al., 2009). Amidos com altos teores de amilose (>50%) requerem altas temperaturas de gelatinização (>120°C) ao mesmo tempo que as cadeias poliméricas podem sofrer um certo grau de degradação pela temperatura. Assim, a seleção adequada da formulação (fonte botânica, teor de amilose, concentração de amido, etc.) e variáveis de processamento do hidrogel (agitação, temperatura de gelatinização, etc.) são cruciais para a determinação das propriedades do aerogel (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011a).

A retrogradação é uma das etapas que mais demanda tempo na síntese de aerogéis, mas ainda um grande desafio evitá-la já que é partir dela que o hidrogel de amido comumente é formado. Contudo, alguns autores já tem apontado alternativas para superar tal desvantagem com resultados promissores. Por exemplo, Kenar et al. (2014) que fizeram a funcionalização

do amido (70% de amilose) com palmitato de sódio para adicionar cargas aniônicas ao biopolímero. Com isso, a formação do hidrogel se deu pela redução do pH da dispersão aquosa de amido funcionalizado que, em seguida, foi diretamente submetido à etapa de troca do solvente, sem a necessidade de retrogradação. Aerogéis com áreas superficiais de até 363 m.g<sup>-2</sup> puderam ser obtidos.

### 2.3.2.2 Troca do solvente

Apesar de ser uma etapa essencial na síntese de aerogéis de biopolímeros via secagem supercrítica, a troca do solvente ainda não tem sido apropriadamente investigada para esta classe de compostos e muitos dos fenômenos que regem a cinética de troca e o efeito desta etapa nas propriedades do aerogel final precisam ser elucidados (GURIKOV et al., 2019). Assim, a maioria dos estudos disponíveis na literatura utilizam metodologias para troca do solvente estabelecidas previamente por outros autores. Alguns exemplos de estudos mais detalhados são o de Subrahmanyam et al. (2015) e Ghafar et al. (2017) que investigaram o efeito de diversos tipos de solventes na troca do solvente em aerogéis de alginato e goma guar, respectivamente. Portanto, nesta seção estão descritos os procedimentos metodológicos usualmente empregados na troca do solvente para se obter aerogéis de biopolímeros.

Na síntese de aerogéis de biopolímeros via secagem supercrítica, a troca do solvente é aplicada com o intuito de substituir a água contida nos poros do hidrogel por um solvente com maior afinidade pelo dióxido de carbono supercrítico (sc-CO<sub>2</sub>). Basicamente, o hidrogel é imerso de forma sequencial em diferentes misturas de água/solvente, com concentração crescente de solvente e por um tempo determinado para cada etapa. Este processo multi-etapas é adotado com o intuito de reduzir o fenômeno do encolhimento do gel, causado pela ação das forças motrizes do gradiente de concentração dos solventes na estrutura polimérica (DIAMOND; AKINFIEV, 2003; GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011a; ROBITZER et al., 2008).

O etanol tem sido um dos solventes mais utilizados na troca do solvente em hidrogéis de biopolímeros. Uma das razões é a sua boa afinidade com as matrizes polissacarídicas. Ou seja, ao mesmo tempo que o etanol remove a água do interior do gel, ele se liga às cadeias poliméricas e evita que estas sofram dobramentos e haja encolhimento excessivo do material (GHAFAR et al., 2017). Ao final do processo, o hidrogel passa a ser convencionalmente chamado de alcogel. Outros solventes além do etanol podem ser utilizados na troca do solvente

como DMSO, metanol e acetona (SUBRAHMANYAM et al., 2015). O solvente deve atender a certos requerimentos, tais como: não dissolver a estrutura do hidrogel, ser completamente solúvel no solvente que o precede (água), apresentar miscibilidade com o sc-CO<sub>2</sub> e ser aceito na síntese de produtos para a aplicação a qual se destina, por exemplo, alimentos ou fármacos (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011a; MEHLING et al., 2009). Para viabilidade em escala comercial, outros fatores como disponibilidade, custo e manuseio do solvente, bem como sua reciclagem e descarte, também entram em discussão. Isto limita a escolha dos solventes através de alguns poucos parâmetros empiricamente estabelecidos como a disponibilidade em grande escala, que é o caso de álcoois e acetona (SUBRAHMANYAM et al., 2016).

### 2.3.2.3 Secagem

A secagem do gel é a etapa final na síntese de aerogéis e cujo maior desafio é eliminar a fase líquida no interior do gel sem causar o colapso da sua microestrutura. Para o caso de aerogéis de biopolímeros, a secagem assistida por sc-CO<sub>2</sub> está entre as técnicas mais promissoras, em comparação com a liofilização e secagem por evaporação. Enquanto a evaporação causa o compactamento da rede polimérica durante a secagem, um dos maiores problemas da liofilização está na etapa de congelamento da amostra, onde o crescimento dos cristais de gelo danifica a estrutura original dos poros e cria novos macroporos. Ao final do processo, o material tende a apresentar poros irregulares, de tamanho de macrométrico e baixa área superficial (<10 g.m<sup>-2</sup>) (BAUDRON et al., 2019).

O CO<sub>2</sub> é um dos fluidos supercríticos mais apropriados para a produção de aerogéis de biopolímeros: seu ponto crítico relativamente brando ( $T_c = 31,1^\circ\text{C}$  e  $P_c = 73,3$  bar) permite que a secagem seja realizada em temperaturas amenas, evitando a degradação do biopolímero (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a; KISTLER, 1932). Além disso, o CO<sub>2</sub> tem baixo custo, é amplamente disponível em alta pureza e considerado GRAS (*Generally Reconized As Safe*) (MUKHOPADHYAY; SANKARA RAO, 2008).

O processo de secagem supercrítica consiste, basicamente, em acondicionar o gel em uma autoclave e colocá-lo em contato com o CO<sub>2</sub> a uma pressão e temperatura acima do ponto crítico da mistura CO<sub>2</sub>/solvente, mantendo-se um fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> através do leito. Após um determinado período o sistema é despressurizado, a temperatura é reduzida à ambiente e o aerogel coletado (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011a; QUIGNARD;

VALENTIN; DI RENZO, 2008). A pressão e temperatura usualmente utilizadas no processo variam entre 120-150 bar e 40-60°C, respectivamente, o que garante condições supercríticas para a mistura etanol/CO<sub>2</sub>.

García-González et al (2012) e García-González e Smirnova (2013) demonstraram como o tempo da secagem supercrítica afeta as propriedades de textura dos aerogéis de amido fazendo-se comparações com os derivados de sílica. Eles observaram que a área superficial do aerogel de amido reduziu de 274 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para 178 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> quando o tempo de secagem aumentou de 1 h para 6 h, respectivamente. Em contraste, tempos longos de processo não tiveram efeito sobre as propriedades de textura do aerogel de sílica após 2 h de secagem. Os autores associaram este efeito ao papel da água que permanece ligada ao biopolímero pode exercer ao evitar que as cadeias sofram dobramento parcial e causem colapsos locais.

Com o intuito de simplificar o processamento dos aerogéis de biopolímeros, alguns autores tem investigado o efeito da integração das etapas de troca do solvente e secagem supercrítica. Villegas et al (2109), por exemplo, realizaram a secagem de hidrogéis de amido de batata utilizando sc-CO<sub>2</sub> e 11% de etanol como cossolvente. Eles obtiveram aerogéis com áreas superficiais de até 185 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, os quais são resultados promissores e indicam que o processo integrado pode ser aplicado com sucesso para hidrogéis de amido.

### **2.3.3 Estratégias de produção**

A seguir, são descritas as estratégias de produção dos aerogéis de amido.

#### *2.3.3.1 Síntese de monólitos*

O aerogel no formato de monólito é obtido pela simples adição da solução de amido gelatinizada em um molde (cúbico, cilíndrico, etc.). A solução toma o formato do molde onde a gelificação ocorre e a forma é preservada no aerogel após a secagem supercrítica (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2015). O aerogel monolítico apresenta algumas vantagens para sua caracterização e avaliação da influência dos parâmetros de processo em relação ao formato microparticulado, tais como:

- Permite uma identificação prévia, através de avaliação visual, do efeito das condições de processo no aerogel. Neste caso, a presença de rachaduras ou deformações na superfície do aerogel é um indicativo de que os solventes, água ou etanol, não foram devidamente removidos durante as etapas de troca do solvente ou secagem supercrítica;

- Facilita a quantificação do encolhimento volumétrico durante as etapas de processo;
- Favorece a caracterização do aerogel por testes mecânicos de compressão;
- Facilita estudos de transferência de massa e modelagem matemática.

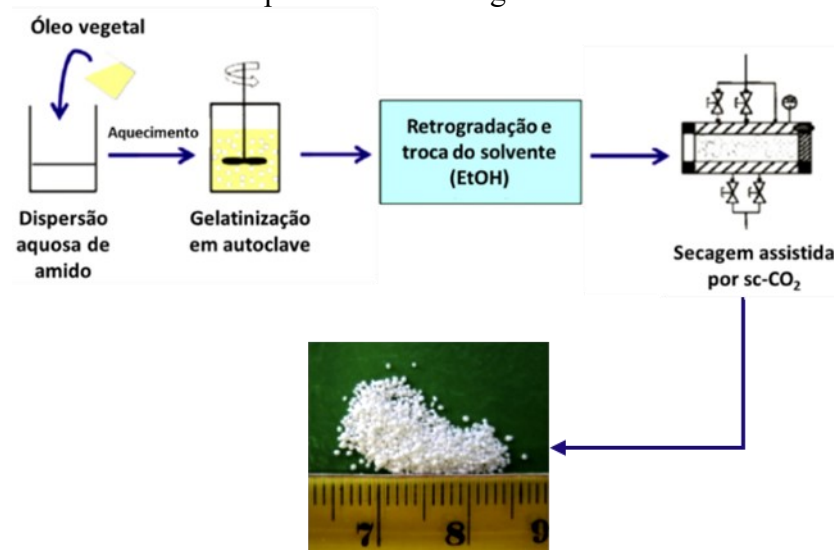
O processamento do monólito também é relativamente mais simples em relação ao das micropartículas, como descrito na Seção 2.3.3.2 abaixo, e por essa razão o desenvolvimento dos aerogéis usualmente se inicia por esta estratégia de produção.

### 2.3.3.2 *Síntese de micropartículas*

Em comparação com os monólitos, os aerogéis de amido no formato microparticulado são mais adequados para serem incorporados como, por exemplo, ingredientes em produtos e processos. As micropartículas de aerogel podem ser obtidas pela moagem dos monólitos, mas como este processo pode danificar a estrutura dos poros, o mais indicado é o desenvolvimento de métodos para a produção direta das mesmas (GONÇALVES et al., 2016; RUEDA et al., 2014).

Micropartículas de aerogéis de amido tem sido obtidas através do método conhecido como emulsão-gelificação (ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011b; GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011b ; MAYER et al., 1996). O esquema do processo está representado na Figura 2.11. Basicamente, a técnica consiste em misturar uma dispersão aquosa de amido com uma fase oleosa contendo um surfactante e transformar essa mistura em uma emulsão. Para isto, a mistura das fases aquosa e oleosa é aquecida em uma autoclave para promover a gelatinização do amido. A formação das gotículas ocorre pela agitação da mistura sob aquecimento, formando a emulsão. Na sequência, a temperatura da autoclave é reduzida até um valor determinado, induzindo o endurecimento das micropartículas de hidrogel previamente formadas. Depois, as micropartículas são separadas da fase oleosa e submetidas às etapas de troca do solvente e secagem supercrítica para se obter os aerogéis (ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011b).

Figura 2.11 – Esquema do processo de emulsão-gelificação para o preparado de micropartículas de aerogéis de amido



Fonte: adaptado de García-González et al (2012)

As propriedades das micropartículas podem ser adaptadas controlando-se as condições de processo. Por exemplo, o formato e a distribuição de tamanho das partículas são, principalmente, influenciados pela agitação, concentração de surfactante e razão entre as fases aquosa e oleosa. Já as propriedades de textura (área superficial, densidade, porosidade, etc.) são influenciadas pela composição da solução aquosa, temperatura e tempo de gelatinização e retrogradação (ALNAIEF et al., 2011).

### 2.3.3.3 Síntese de aerogéis híbridos/compósitos

Em geral, os materiais híbridos são ditos como aqueles em que seus componentes, em escala nanométrica ou molecular, interagem quimicamente através de ligações fracas (van der Waals, pontes de hidrogênio, etc.) ou fortes (ligações iônicas ou covalentes) e pelas quais é possível a formação de novas propriedades no material final (DRISKO; SANCHEZ, 2012; KICKELBICK, 2007). Os compósitos são indicados como aqueles em que seus componentes estão misturados apenas fisicamente em escala micrométrica. O material formado é heterogêneo e multifásico: um dos componentes é a fase contínua e o outro constitui a fase dispersa, ou seja, é o agente de reforço estrutural na forma de fibras ou partículas (KAW, 2006; KICKELBICK, 2007).

O amido é um dos polissacarídeos mais amplamente estudados na síntese de materiais híbridos/compósitos (FABRA et al., 2016). Isto porque os formulados apenas com amido são,

em geral, mecanicamente frágeis, quebradiços e desestabilizam-se facilmente em presença de água, mas apresentam as características de biodegradabilidade e biocompatibilidade desejáveis em muitas aplicações (REN et al., 2017). Para o caso dos aerogéis, tem sido demonstrado que a mistura do amido com outros compostos químicos pode melhorar as propriedades de textura do material final, além de conferi-lo uma estrutura mecanicamente mais estável (GONÇALVES et al., 2016; MARTINS et al., 2015b; QURAISHI et al., 2014). Por exemplo, Shamsuri, Abdullah e Daik (2012) produziram aerogéis híbridos de amido de arroz com ágar, através da solubilização dos biopolímeros em líquidos iônicos seguido de liofilização. Os materiais obtidos apresentaram área superficial igual à  $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor três vezes maior em relação ao baseado em puro ágar ( $162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e superior aos reportados na literatura para aerogéis de amido puro ( $274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a). Zamora-Sequeira et al. (2018) produziram aerogéis híbridos de amido de milho (52% de amilose) adicionados de k-carragena pela rota tradicional (gelificação térmica seguida por troca do solvente e secagem supercrítica), os quais apresentaram maior resistência à compressão e elasticidade em comparação aos baseados em amido puro. Zhang et al. (2017) obtiveram resultados similares para as propriedades mecânicas ao comparar aerogéis híbridos de amido e melamina-formamida aos contendo apenas de melamina-formamida.

### **2.3.4 Métodos não convencionais para obtenção do gel de amido: gelificação induzida por solventes**

Semelhante à água, outros solventes também podem ser usados para promover a gelatinização do amido como, por exemplo, amônia formamida, ácido fórmico, ácido cloroacético e dimetilsulfóxido (DMSO) (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015b). O DMSO puro ou misturado com água tem sido amplamente utilizado para investigar a conformação molecular da amilose e amilopectina. Em DMSO puro, o amido permanece apenas solubilizado, devido à estabilidade termodinâmica das moléculas. Mas, conforme a concentração de água aumenta, a mistura converte-se em um gel. Solventes orgânicos como 1,3 propanodiol também apresentam a capacidade de induzir a formação de um gel em misturas de amido/DMSO. Tem sido demonstrado que a principal consideração com os solventes, seja na gelatinização ou gelificação do amido, é a sua capacidade para formar pontes de hidrogênio com as moléculas do polímero (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015b; MCGRANE et al., 2004). Apesar destes

resultados, ainda não foram encontrados na literatura aerogéis produzidos pela rota de gelificação induzida por solventes.

### **2.3.5 Impacto ambiental do processamento de aerogéis à base de amido**

Os aerogéis baseados em biopolímeros são, geralmente, biodegradáveis, derivam de precursores abundantes e renováveis e sua produção envolve solventes considerados “verdes”, como água, etanol e CO<sub>2</sub>. De fato, a busca por produtos e processos mais sustentáveis é uma das principais motivações por trás de muitas pesquisas com estes materiais (ZHAO et al., 2018). Neste sentido, alguns autores já tem investigado o impacto ambiental da produção dos aerogéis à base de amido.

De Marco et al. (2016) produziram aerogéis de amido de milho através da gelificação térmica do amido, troca do solvente e secagem supercrítica e utilizaram o método de Avaliação do Ciclo de Vida (LCA, do inglês, *Life Cycle Assessment*) para avaliar e quantificar os impactos ambientais do processamento. A análise de simulação mostrou que a expansão da planta do nível de bancada para piloto e industrial levaria a uma redução dos impactos ambientais em 82 e 95%, respectivamente. Os mesmos autores investigaram a impregnação do aerogel de amido com vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) em meio supercrítico (DE MARCO; RIEMMA; IANNONE, 2019). Eles encontraram que a produção agrícola da matéria-prima (no caso, o amido), a troca do solvente e o processo de secagem, além da impregnação com CO<sub>2</sub> supercrítico, foram as variáveis responsáveis pelos maiores índices de impacto ambiental. Para minimizar os impactos ambientais do processo, eles sugeriram algumas medidas como reduzir o número de etapas na troca do solvente (de 4 para 2), reciclar o etanol, reduzir o tempo de secagem (de 5 para 4 h) e condensar e reciclar o CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos nestes estudos indicam que o processamento em escala industrial dos aerogéis à base de amido tem potencial para ser considerado “verde”. Contudo, ainda são necessárias mais pesquisas que esclareçam, por exemplo, o impacto econômico da sua produção em larga escala e as vantagens destes materiais em relação aos disponíveis comercialmente.



## 2.4 PROPRIEDADES DOS AEROGÉIS À BASE DE AMIDO E MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

Como visto anteriormente, os aerogéis são normalmente identificados pelas suas propriedades de textura – ou seja, densidade aparente, área superficial específica, volume e tamanho de poros e morfologia interna. Eles também apresentam propriedades peculiares que variam com natureza química do seu precursor. Assim, esta seção 2.3 se dedica a apresentar os as propriedades que já foram apontadas nos aerogéis a base de amido e seus métodos de determinação. Na Tabela 2.1 é apresentado um levantamento da literatura sobre as propriedades dos aerogéis de amido.

### 2.4.1 Propriedades de textura

#### 2.4.1.1 Densidades aparente e real

A densidade dos aerogéis pode ser expressa em densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) ou real ( $\rho_{re}$ ). A  $\rho_{ap}$  é calculada através da razão entre a massa da amostra  $m$  e o seu volume aparente ( $V_{ap}$ ) (medido a partir das dimensões do material) (Equação 2.1):

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{ap}} \quad (2.1)$$

A  $\rho_{re}$  se refere à densidade do esqueleto do aerogel, a qual é calculada a partir da razão entre a massa e o volume real ( $V_{re}$ ) determinado por picnometria. A diferença entre o  $V_{ap}$  e o  $V_{re}$  fornece um valor médio do volume de poro ( $V_p$ ). A partir dos dados de  $\rho_{ap}$  e  $\rho_{re}$ , é possível calcular o valor da porosidade total ( $P_t$ ), definida como a razão entre o  $V_p$  e  $V_{ap}$  (Equação 2.2):

$$P_t = \frac{V_p}{V_{ap}} = \frac{V_{ap} - V_{re}}{V_{ap}} = 1 - \frac{V_{re}}{V_{ap}} \quad (2.2)$$

Tabela 2.1 – Condições de processo e propriedades físico-químicas de alguns aerogéis de amido reportados na literatura.

Formato/tipo de amido	Condições de processo	Propriedades físico-químicas	Aplicação/propósito do estudo	Autores
Monólitos de amido de trigo e milho	8% de amido, gelatinização à 95°C retrogradação: 4°C/12 h	$\rho_{ap} = 0,10-0,24 \text{ g.cm}^{-3}$ $U = 0,021-0,023 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Isolamento térmico	Glenn e Irving (1995)
Monólitos de amido	15, 20 e 25% de amido, gelatinização a 95°C	Amido: $S_a = 55-119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ TiO <sub>2</sub> : $S_a = 107 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	<i>Template</i> para fabricar materias de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	Miao et al (2018)
Monólitos de amido de batata	11% de amido, gelatinização à 65°C, retrogradação: 4°C /48 h	$\rho_{ap} = 0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $V_p = 0,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	Carreador de fármacos	Mehling et al. (2009)
Monólitos de amido de milho (70% de amilose)	11% de amido, gelatinização à 65°C, retrogradação: 4°C /48 h	$\rho_{ap} = 0,34 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $V_p = 0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	Carreador de fármacos	Mehling et al. (2009)
Monólitos de amido	Formação de hidrogéis contendo 20% de amido seguidos de carbonização a 800°C	Aerogel de carbono: $S_a = 137-1571 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Obtenção de aerogéis de carbono	Chan et al (2010)
Micropartículas de amido de milho (52 % de amilose)	15% de amido, gelatinização à 45°C	$S_a = 112 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $V_p = 0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	Carreador de fármacos	Garcia-González et al. (2012)
Monólitos de amido de milho (52 % de amilose)	15% de amido, gelatinização à 120°C	$S_a = 102-178 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $D_p = 7-11 \text{ nm}$	Estudo da cinética de secagem	Garcia-González et al (2012)
Criogéis híbridos de amido de arroz e ágar	Amido solubilizado em DMSO (120°C) e misturado com solução aquosa de ágar (120°C) (amido:ágar = 2:1, w/w), secagem por liofilização	$\rho_{ap} = 0,256 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 478 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $D_p = 34 \text{ nm}$	Formação de aerogéis híbridos	Shamsuri et al. (2012)
Monólitos e micropartículas de amidos de milho e ervilha	5, 7, 10, ou 15% de amido, gelatinização à 120°C	$\rho_{ap} = 0,10-0,25 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 100-240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Carreador de fármacos	Garcia-González et al. (2013)

<i>Beads</i> híbridos de amido de milho (70% de amilose) e palmitato de sódio	Gotejamento da solução de amido complexado com palmitato de sódio em solução de HCl 0,02 N	$\rho_{ap} = 0,10-0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 313-362 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Nova rota de gelificação para o amido	Kenar et al. (2014)
Monólitos de amido de milho	15% de amido gelatinizado à 110°C, retrogradação: 4°C/72 h	$S_a = 62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	<i>Scale-up</i> de processo	De Marco et al. (2015)
Micropartículas de amido de milho (52% amilose)	15% de amido, gelatinização à 45°C, 20 min, 300 rpm	$S_a = 127 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Carreador de fármacos	Garcia-González et al. (2015)
Monólitos híbridos de amido de ervilha (35% de amilose) e alginato	Aquecimento da solução aquosa de amido (3% w/w) a 80°C e gelatinização da mistura amido/alginato induzida por CO <sub>2</sub> a 5 MPa e temperatura ambiente.	$\rho_{ap} = 0,048-0,09 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 190-580 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $V_p = 2-7 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$	Suporte para crescimento de células	Martins et al. (2015)
Placas de aerogéis de amido de milho e mandioca	9% de amido, gelatinização 70-100°C, retrogradação 24 h à 8°C	$S_a = 0,02-0,35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Carreador de compostos ativos	Milovanovic et al. (2015)
Partículas híbridas de amido de ervilha (32% de amilose) e alginato	3% de amido e 3% de alginato, gelificação induzida por CO <sub>2</sub> a 50 bar.	Não informado	Estudo da influência do revestimento nas propriedades mecânicas e de molhabilidade dos aerogéis	Antoniuk et al (2015)
Amido de milho	15% de amido, gelatinização à 45°C	$S_a = 217 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Carreador de compostos ativos	Lovskaya et al (2015)
Monólitos de amido ceroso com nanofibrilas de lignocelulose	Liofilização	$S_a = 0,9-6,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\rho_{ap} = 0,157-0,490 \text{ g.cm}^{-3}$ $E = 3,5 \text{ MPa}$	Avaliação propriedades mecânicas e sorção de água	Ago et al (2016)
Monólitos de amido de trigo	5, 10, ou 15% de amido, gelatinização de 100-120°C	$\rho_{ap} = 0,05-0,29 \text{ g.cm}^{-3}$ $S_a = 52-59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Carreador de compostos ativos	Ubeyitogullari e Cifiti (2016a)

Monólitos de amido de trigo	10% de amido, gelatinização a 120°C	$S_a = 59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Impregnação de físteróis	Ubeyitogullari e Cifiti (2016b)
Monólitos de amido de ervilha contendo 0-100% de amilose	5, 8, ou 11% de amido, gelatinização entre 130-160°C	$S_a = 88-240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $U = 0.021-0.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Isolamento térmico	Druel et al (2017)
Monólitos de amido de milho	Solubilização do amido ( $70 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) em solução de NaOH a 40°C, reticulação com ácido cítrico seguido de gelatinização a 90°C, retrogradação a 5°C. Secagem por liofilização	Não fornecido	Liberação controlada de compostos voláteis antifúngicos	Abhari et al 2017.
Micropartículas de amido de milho (52% amilose)	15% de amido, gelatinização à 121°C	$S_a = 93-188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $D_p = 24 \text{ nm}$ $V_p = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Produção de scaffolds com poli(caprolactona) para liberação de fármacos	Goimil et al (2017)
Monólitos de amido de milho	15% de amido, gelatinização à 110°C	$S_a = 90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Carreador de vitaminas	Marco e Reverchon (2017)
Monólitos de amido de milho	Gelatinização 75°C, retrogradação 24 h à 8°C	Não fornecido	Avaliação do impacto ambiental da síntese de aerogéis	Marco e Reverchon (2017)
Monólitos de aerogéis híbridos de amido com melamina e formamida	Mistura das soluções de amido e melamina a 75°C e reticulação com formamida	$S_a = 366 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $\rho_{ap} = 0,93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $D_p = 12 \text{ nm}$	Estudo das propriedades mecânicas	Zhang et al (2017)
Monólitos de amido de trigo	5% de amido gelatinizado à 110°C	$S_a = 128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $D_p = 18 \text{ nm}$	Absorção de CO <sub>2</sub>	Anas et al (2017)
Monólitos de aerogéis de amidos de trigo, arroz e milho	10-15% de amido, gelatinização a 60-74°C, pirólise dos aerogéis à 600°C	Aerogel de carbono: $S_a = 400-1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Obtenção de aerogéis de carbono	Backierska et al. (2017)

Micropartículas de aerogéis de amido	15% de amido, método de emulsificação-gelificação, gelatinização a 120°C	Amido: $S_a = 83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Template: $S_a = 58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Template para obtenção de eletrodos de uso em medicina	Starbird et al (2017)
Monólitos de aerogéis de amido de milho para obtenção de aerogéis de carbono	Misturas aquosas de amido e grafite gelatinizadas a 140°C em micro-ondas, retrogradação 48 h à 8°C. Amostras pirolisadas a 800°C	$S_a = 336\text{-}564 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Síntese de capacitores	García et al (2017)
Monólitos de aerogéis híbridos de amido, konjac manan e palha de milho	Solução a 90°C de 1-3% de amido, konjac mannan, gelatina e palha de trigo, retrogradação 5°C, liofilização	$U = 0.046\text{-}0,053 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Isolamento térmico	Wang et al (2018)
Monólitos de amido de milho	15% de amido, gelatinização 75°C, retrogradação 24 h à 8°C	$S_a = 90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Carreamento de vitaminas	Marco e Reverchon (2018)
Monólitos de aerogéis híbridos de amido/k-carragena	10% de amido e k-carragena (0-0,75%), gelatinização 120°C, retrogradação 48 h à 8°C	Aerogel: $S_a = 194\text{-}235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Novo material: $S_a = 27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Template para obtenção de biomateriais condutivos	Zamora-Sequeira et al (2018)
Monólitos de amido de milho	Gelatinização 75°C, retrogradação 72 h à 8°C	$S_a = 70\text{-}80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Impregnação e liberação controlada de quercetina para uso na preservação de alimentos em embalagens ativas	Franco et al (2018)
Monólitos de amido de trigo	10% de amido, gelatinização a 120°C	$S_a = 59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Influência das condições de impregnação de fitosteróis na sua cristalinidade	Ubeyitogullari et al. (2018)

Monólitos de aerogéis híbridos de celulose microcristalina e amido de milho (70%) de amilose	Misturas aquosas de celulose microcristalina e amido (10-15%) submetidas à 60 MPa, seguida de lavagem com solução de NaOH e HCl e posterior liofilização	Absorção de óleo= ~11 g de óleo por g de aerogel	Capacidade de absorção de óleo de linhaça	Luo et al (2019)
--	--	--	---	------------------

$\rho_{ap}$ =densidade aparente;  $S_a$ =área superficial;  $V_p$ =volume de poro;  $D_p$ =diâmetro de poro;  $U$ =condutividade térmica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Aerogéis baseados em amido puro apresentam densidades aparentes entre 0,1 e 0,4 g.cm<sup>-3</sup>, os quais são valores ligeiramente superiores em relação à outros aerogéis derivados de biopolímeros como, por exemplo, alginato ( $\rho_{ap}=0,06-0,24$  g.cm<sup>-3</sup>) (GURIKOV et al., 2014) e pectina ( $\rho_{ap}= 0,05-0,200$  g.cm<sup>-3</sup>) (GROULT; BUDTOVA, 2018). Em geral, a densidade aparente do aerogel de amido tende a diminuir com o aumento do grau de gelatinização dos grânulos e teor de amilose, por favorecerem a formação de uma estrutura polimérica mais coesa e resistente e com menor tendência a sofrer encolhimento após as etapas de processamento (DRUEL et al., 2017; GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013). A adição de um segundo biopolímero como alginato ou ágar é outra estratégia que pode ser utilizada para reduzir os valores de densidade do aerogel de amido. Esta propriedade é especialmente interessante para aplicações como isolamento térmico (DRUEL et al., 2017) e administração de fármacos por via aérea (ATHAMNEH et al., 2019).

#### 2.4.1.2 *Área superficial específica, volume e tamanho de poros e morfologia interna*

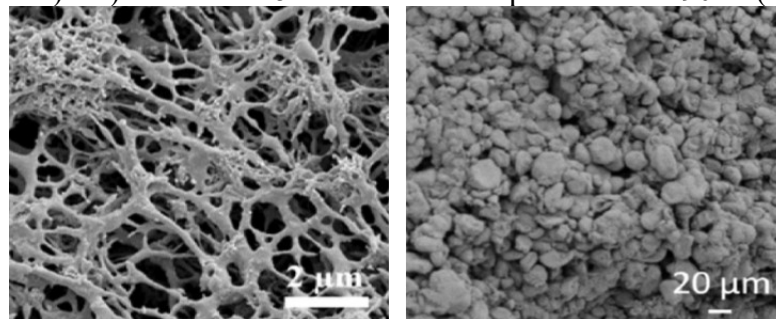
A microestrutura dos aerogéis geralmente é avaliada em termos da sua área superficial específica, volume e diâmetro dos poros e morfologia interna. Para determinar tais propriedades, as técnicas mais comumente aplicadas são a adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e imagens de microscopia eletrônica (ROBITZER et al., 2011; REICHENAUER, 2011).

A técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> consiste, basicamente, na acumulação das moléculas de um gás em seu ponto de ebulição na superfície dos poros de um material sólido (SING et al., 1985). A quantidade de gás adsorvida/dessorvida depende da morfologia da microestrutura e tamanho dos poros da amostra, bem como da pressão parcial do gás relativa à sua pressão de saturação. Assim, a partir das isotermas de sorção – em conjunto com os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), que descrevem matematicamente o processo de adsorção/dessorção – é possível determinar as propriedades porosas do material. A IUPAC classifica o tamanho de poros dos materiais porosos como microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm) (SING 1985). Aerogéis à base de amido e outros biopolímeros normalmente apresentam poros que variam entre as escalas meso e macroporosa. O método BJH, no entanto, considera apenas poros com diâmetro abaixo de 200 nm e isso representa entre 10 e 20% do volume total de poros destes materiais (GROULT; BUDTOVA, 2018; RUDAZ et al., 2014). Por esta razão, tem sido recomendado

que o volume e tamanho dos poros sejam analisados também por técnicas de microscopia, além da adsorção/dessorção de  $N_2$  (ROBITZER et al., 2011).

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) fornecem informações sobre o formato da microestrutura dos aerogéis. O tamanho das partículas/fibrilas que compõem a estrutura do aerogel também pode ser aproximadamente estimados através destas técnicas (SMIRNOVA, 2002). A morfologia interna dos aerogéis à base de amido pode variar entre fibrilar e granular, o que depende principalmente das condições do processo de gelatinização. Quanto mais os grânulos de amido são rompidos durante a gelatinização, mais a estrutura do gel é convertida em um formato fibrilar (Figura 2.12) e, conseqüentemente, maiores são os valores de área superficial específica (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012a; MEHLING et al., 2009). Na literatura, os aerogéis baseados em puro amido apresentam áreas superficiais específicas entre  $50$  e  $274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , os quais são valores menores que os comumente relatados para os derivados de outros biopolímeros como pectina e alginato ( $\sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (TKALEC et al., 2016; TKALEC; KNEZ; NOVAK, 2015).

Figura 2.12 – Microestrutura dos aerogéis baseados em amido de a) trigo processado a  $120^\circ\text{C}$  (à esquerda) e b) milho com 52% de amilose e processado a  $90^\circ\text{C}$  (à direita).



Fonte: a) Ubeyitogullari e Ciftci (2015); b) García-González et al (2012)

#### 2.4.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos aerogéis baseados em biopolímeros, incluindo amido, têm sido determinadas principalmente através do teste de compressão uniaxial (DRUEL et al., 2017; WANG et al., 2018). O teste fornece as curvas tensão-deformação e através delas é possível determinar a elasticidade e resistência mecânica do aerogel. Tipicamente, estas curvas apresentam três regiões: domínio elástico, plástico e de densificação (Figura 2.13) (DEMILECAMPS, 2015). O domínio elástico corresponde a uma deformação reversível do material. Neste domínio, a tensão é diretamente proporcional à deformação e o coeficiente de proporcionalidade é o Módulo de Young (E). Assim, o Módulo de Young é determinado pela

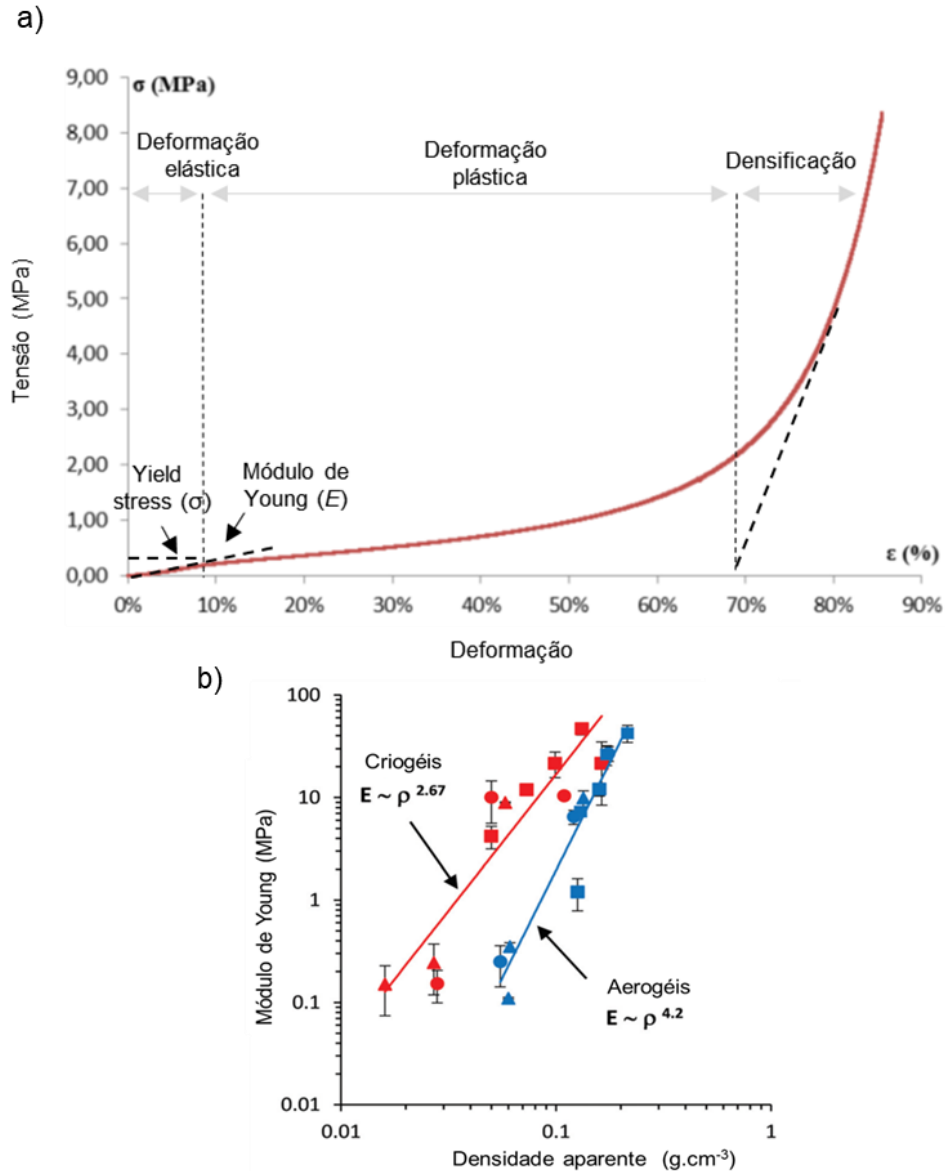


inclinação da região linear na curva de tensão-deformação. Em seguida, o domínio da plasticidade é atingido, onde as fibrilas começam a deformar irreversivelmente com o aumento da tensão aplicada no material. O terceiro domínio da curva tensão-deformação é o de densificação. Nesta etapa, as fibrilas do aerogel começam a encostar umas nas outras levando ao colapso do poro e, como resultado, a deformação aumenta abruptamente. Para determinar o domínio elástico com precisão o teste é conduzido sob baixas velocidades de compressão e pequenas deformações enquanto que a curva completa de tensão-deformação é obtida com o teste sendo conduzido sob altas velocidades de compressão e percentuais de deformação (AEGERTER; LEVENTIS; KOEBEL, 2011; DRUEL et al., 2017).

Após a compressão, os aerogéis de biopolímeros tendem a exibir uma região plástica mais longa e um comportamento menos quebradiço do que aerogéis inorgânicos. Em geral, o módulo de Young aumenta com a densidade do aerogel seguindo uma relação de lei de potência ( $E \sim \rho^\alpha$ ) e cujo expoente  $\alpha$  varia entre 1 e 4, dependendo da microestrutura do material (Figura 2.14b) (BUCHTOVÁ et al. 2019; GIBBSON e ASHBY, 1999; RUDAZ et al., 2014). A resistência a compressão também tende ser maior com o aumento da densidade. Contudo, Glenn e Irving (1995) demonstraram que a presença de grânulos remanescentes na microestrutura de aerogéis de amido acarreta em uma irregularidade no tamanho e distribuição dos poros. Conseqüentemente, há uma diminuição na resistência mecânica do material. Assim, a análise das propriedades mecânicas destes materiais deve levar em conta os valores de densidade bem como sua microestrutura.

A síntese de aerogéis de amido com outros biopolímeros é uma das estratégias que tem sido utilizada para reforçar as suas propriedades mecânicas (ZHU, 2019). Ago et al. (2016), por exemplo, demonstraram que a incorporação de nanofibrilas de celulose aumentou significativamente o módulo de Young e a resistência a compressão dos aerogéis compósitos. Os valores obtidos foram semelhantes às espumas de poliestireno, representando uma solução sustentável para diferentes usos como, por exemplo, embalagens. Aerogéis híbridos de melamina-formaldeído e amido apresentaram durabilidade e elasticidade mecânica melhoradas em relação aos derivados apenas de melamina-formaldeído (ZHANG et al., 2017). A incorporação de amido nos aerogéis à base de glucomanano konjac (KGM) melhorou a elasticidade dos aerogéis resultantes reduzindo o tamanho dos poros e aumentando a uniformidade da distribuição dos poros (WANG et al., 2018).

Figura 2.13 – a) Exemplo de curva tensão-deformação de um aerogel de celulose e b) módulo de compressão aerogéis (azul) e criogéis (vermelho) de celulose com diferentes graus de polimerização (GP) em função da densidade do material. Quadrados: GP 180; círculos: GP 810; triângulos: GP 1720. As linhas são tendências da lei de energia



Fonte: a) Adaptado de Demilecamps (2015); b) adaptado de Buchtová et al. (2019)

### 2.4.3 Propriedades térmicas

Até o momento, as propriedades térmicas dos aerogéis à base de amido têm sido avaliadas em termos de condutividade e estabilidade térmica. A condutividade térmica dos aerogéis de biopolímeros é, no geral, extremamente baixa em comparação a dos metais e alguns materiais cerâmicos e por isso a escolha do método é crucial para se obter dados confiáveis. A técnica de placa quente é uma das mais precisas, porém indicada para amostras monolíticas

relativamente grandes (SHI et al., 2013; ZHAO et al., 2018). Para amostras de formatos pequenos, as técnicas de fio ou disco quente (FISCHER et al., 2006; GUPTA et al., 2018; HAYASE et al., 2014) e análise de *laser flash* (DEMILECAMPS et al., 2015; MARKEVICIUS et al., 2017) podem ser empregadas (ZHAO et al., 2018). A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também tem sido utilizada para determinar de maneira indireta a condutividade térmica, a partir da capacidade calorífica do aerogel (CAI et al., 2012; HORVAT et al., 2016).

A baixa condutividade térmica que os aerogéis baseados em biopolímeros exibem deve-se, principalmente, a alta porosidade, área superficial específica e tortuosidade do esqueleto sólido, que limitam a condução sólida. Além disso, o tamanho de poros abaixo do caminho livre médio da fase gasosa (cerca de 70 nm para o ar ambiente) reduz efetivamente as contribuições da fase gasosa. Como consequência, os aerogéis geralmente exibem menor condutividade térmica em densidades mais baixas e menor tamanho de poros (ZHAO et al., 2018).

Tem sido demonstrado na literatura que os aerogéis de amido apresentam condutividades térmicas ( $\sim 0,21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (DRUEL et al., 2017; GLENN; IRVING, 1995), comparáveis aos polímeros sintéticos poliuretano ( $0,19\text{-}0,30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e poliestireno expandido ( $0,25\text{-}0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), o quais são comumente empregados em isolamento térmico (VILLASMIL; FISCHER; WORLITSCHKEK, 2019).

#### **2.4.4 Capacidade de absorção de água, solubilidade e molhabilidade**

A capacidade de absorção de água consiste, basicamente, em imergir o aerogel em água e monitorar seu peso ao longo de um período determinado; quanto maior é o peso ganho, maior é a sua capacidade de absorção. A perda de massa que eventualmente ocorre durante o teste equivale à solubilidade do aerogel em água (ASTM, 2018; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016b). Já a molhabilidade pode ser determinada pelo teste de ângulo de contato com uma gota de água (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2015).

A capacidade de absorção de água é um parâmetro importante que afeta a degradação e o inchaço do aerogel induzindo mudanças nas propriedades mecânicas, resposta biológica e comportamento de liberação de compostos ativos, por exemplo. Para aerogéis de amido puro ainda não foram encontrados dados na literatura, mas alguns autores já investigaram esta propriedade em aerogéis híbridos de amido com outros biopolímeros. Martins et al 2015, relataram capacidades de absorção de água de até 1454% para aerogéis híbridos de alginato de

sódio amido de ervilha. Adicionalmente, Antonyuk et al (2015) demonstraram que a capacidade de absorção destes aerogéis depende grandemente do pH da solução aquosa, cuja absorção chega a ser 20 vezes maior em pH 7,4 (2000%) comparado à solução acidificada em pH 1,2 (210%), o que seria devido às cargas aniônicas do alginato de sódio.

Ubeyitogullari & Ciftci, 2016a, demonstraram que a solubilidade dos aerogéis de amido de trigo (1,8–2,7%) é maior que a do amido em sua forma nativa (1%), em função da menor cristalinidade do aerogel. Em geral, aerogéis de amido puro apresentam alta molhabilidade devido à grande quantidade de grupos hidroxila e microestrutura majoritariamente amorfa (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2015).

#### **2.4.5 Cristalinidade e digestibilidade**

A cristalinidade e a digestibilidade dos aerogéis de amido podem ser determinadas pelas técnicas de XRD (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016b) e em fluidos gastrointestinais simulados (UBEYITOGULLARI et al., 2018), respectivamente. Após os processos de gelatinização e retrogradação, tem sido demonstrado que apenas uma pequena parte da cristalinidade das moléculas de amido é recuperada nos aerogéis, em torno de 3-7% em relação ao amido nativo (~20%). O aumento na cristalinidade dos aerogéis é capaz de diminuir a solubilidade em água e aumentar a quantidade de amido resistente no material. (ABHARI; MADADLOU; DINI, 2017; UBEYITOGULLARI et al., 2018; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a). Assim, a cristalinidade dos aerogéis à base de amido pode ser de grande importância para aplicações farmacêuticas e alimentos, por exemplo. No entanto, o impacto da cristalinidade destes materiais sobre outras propriedades físico-químicas e funcionais ainda precisa ser investigado (ZHU, 2019).

### **2.5 APLICAÇÕES DOS AEROGÉIS A BASE DE AMIDO**

Nesta Seção 2.5 são descritas as potenciais aplicações dos aerogéis de amido.

#### **2.5.1 Carreamento de compostos ativos e liberação controlada**

Entre as principais aplicações testadas para os aerogéis à base de amido está a liberação controlada de compostos ativos, tais como ingredientes alimentícios e fármacos (ABHARI;

MADADLOU; DINI, 2017a; DE MARCO; REVERCHON, 2017; FRANCO et al., 2018; GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013; LOVSKAYA; LEBEDEV; MENSHUTINA, 2015; MEHLING et al., 2009; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a), dada a biocompatibilidade inerente do biopolímero e as propriedades microestruturais do material (ZHAO et al., 2018; ZHU, 2019b).

A impregnação de compostos ativos nos aerogéis de amido tem sido feita principalmente pela técnica de impregnação em meio supercrítico (TKALEC et al., 2015). Neste processo, uma mistura saturada de CO<sub>2</sub> supercrítico com composto ativo se difunde nos poros do aerogel e a impregnação ocorre por precipitação quando o sistema é despressurizado ou pela adsorção química do composto na superfície do aerogel (VIGANÓ et al., 2019). Outra opção é a impregnação em meio líquido, usualmente feita ao final da etapa de troca do solvente (MUSTAPA et al., 2016; VIGANÓ et al., 2019). Neste caso, o gel de amido é colocado em contato com uma solução saturada com o composto ativo, a partir da qual a impregnação ocorre (MEHLING et al., 2009). A impregnação em meio líquido pode ainda ser realizada durante a etapa de formação do hidrogel (BURATTO et al., 2019), mas esta estratégia não tem sido adotada para o caso de aerogéis de amido, provavelmente devido às altas temperaturas necessárias para a gelatinização do biopolímero e à termossensibilidade da maioria dos compostos ativos. A principal força motriz para escolha do método de impregnação é a solubilidade do composto ativo, enquanto que a eficiência de impregnação depende da área superficial específica e tamanho de poros do aerogel, bem como da interação química entre ambos.

Mehling et al. (2009) demonstraram que ambas abordagens de impregnação, em meio supercrítico ou líquido, podem ser eficientes para carregar aerogéis de amido de ervilha e milho com os fármacos paracetamol (10-22%, m/m) e ibuprofeno (10-25%, m/m). O perfil de liberação dos fármacos dependeu tanto da estabilidade do aerogel em meio aquoso quanto da cristalinidade do fármaco no interior do mesmo. Resultados similares foram relatados por García-González e Smirnova (2013) e García-González et al. (2015), onde a liberação do cetoprofeno e ácido benzóico impregnados em micropartículas de aerogéis de amido de milho e ervilha ocorreu de forma mais lenta em comparação aos fármacos livres. Goimil et al. (2017) demonstraram que as micropartículas de aerogéis de amido impregnadas com fármacos também podem ser incorporadas em *scaffolds* de poli(e-caprolactona), os quais poderiam promover ao mesmo tempo a regeneração de tecidos ósseos e um efeito anti-inflamatório (GOIMIL et al., 2017b). Lovskaya, Lebedev e Menshutina (2015) relataram que a biodisponibilidade *in vivo* do

ibuprofeno impregnado em micropartículas de aerogel de amido de milho duplicou em relação ao fármaco na forma livre. Abhari et al. (2017) demonstraram que o recobrimento dos aerogéis de amido com Span® 80, previamente impregnados com trans-2-hexenal, permitiu uma liberação ainda mais lenta do composto antifúngico em relação aos aerogéis não recobertos. Além disso, os aerogéis impregnados foram eficazes na redução do crescimento de *Aspergillus parasiticus* inoculado em sementes de pistache. O processo de impregnação de aerogéis à base de amidos em meio supercrítico também aumentou a biodisponibilidade e a solubilidade de fitosteróis (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a) e das vitaminas E e K<sub>3</sub> (DE MARCO; REVERCHON, 2017) devido à uma diminuição na cristalinidade e/ou no tamanho das partículas dos compostos ativos. Como indicado por estes exemplos, os aerogéis de amido apresentam características promissoras como matrizes carreadoras. Contudo, estudos comparativos com outros materiais equivalentes, bem como a avaliação da toxicidade e biocompatibilidade, ainda devem ser conduzidos para esclarecer o potencial destes materiais para esta finalidade.

### 2.5.2 Medicina regenerativa

Aerogéis à base de amido na forma de monólitos podem ser utilizados como *scaffolds* no crescimento de tecidos vivos in vitro. Por exemplo, Martins et al (2015) investigaram os aerogéis híbridos de amido de ervilha e alginato como suporte para crescimento de células de fibroblastos. Tecido ósseo in vitro também foi produzido em *scaffolds* de aerogéis híbridos de amido e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (GOIMIL et al., 2017a).

### 2.5.3 Como *template* na fabricação de novos materiais

A utilização de aerogéis de amido como *template* pode ser uma alternativa mais ecológica para obtenção de, por exemplo, estruturas porosas de óxidos inorgânicos (MIAO et al., 2008) ou eletrodos para aplicações biomédicas (STARBIRD et al., 2014). Aerogéis à base de amido ainda podem ser utilizados na obtenção de aerogéis de carbono. Estes últimos são produzidos a partir da pirólise ou carbonização dos primeiros. Estes novos materiais apresentam propriedades tais como condutividade elétrica e capacidade de absorção de pigmentos catiônicos superiores em relação aos aerogéis parentes (BAKIERSKA et al., 2017; CHANG; CHEN; JIAO, 2010).

#### 2.5.4 Aplicações direcionadas à área de alimentos

O fato de o amido ser considerado um biopolímero GRAS e de a extração supercrítica com CO<sub>2</sub> ser uma técnica já estabelecida na indústria de alimentos, indicam que os aerogéis à base de amido têm grande potencial para aplicações avançadas nesta área (ZHAO et al., 2018). Neste sentido, alguns estudos já foram publicados. Dependendo das propriedades de cristalinidade e solubilidade, por exemplo, os aerogéis à base de amido pode servir como fonte de energia ou apresentar um maior teor de amido resistente e, assim, ser utilizado na formulação de alimentos nutracêuticos (UBEYITOGULLARI et al., 2018). Também podem ser usados como veículos de compostos nutracêuticos como vitaminas (DE MARCO; REVERCHON, 2017) e fitosteróis (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a). Hidrogéis de amido têm sido utilizados para encapsular outros tipos de compostos ativos como carotenoides (MUN et al., 2016), lipídios (TANGSRIANUGUL; SUPHANTHARIKA; MCCLEMENTS, 2015), probióticos (DAFE et al., 2017) e enzimas termorresistentes (AZEVEDO; REIS, 2009), os quais poderiam ser investigados na formação de aerogéis. Outra possível aplicação é como material carreador para dispersar aromas e corantes em pós alimentícios, os quais poderiam ser incorporados em meio supercrítico na matriz polimérica, por exemplo. Alguns autores tem apontado o potencial dos aerogéis à base de amido na liberação controlada de antioxidantes (FRANCO et al., 2018) e antifúngicos (ABHARI; MADADLOU; DINI, 2017b), os quais podem ser utilizados em embalagens ativas para alimentos. Também tem sido comprovada a sua capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> (ANAS et al., 2017). Assim, os aerogéis de amido poderiam ser testados quanto a sua capacidade de absorção e compostos voláteis como o etileno e aromas, por exemplo. A sua propriedade de isolamento térmico (DRUEL et al., 2017; GLENN; IRVING, 1995) pode útil na substituição do poliestireno expandido, o qual é amplamente utilizado para manter a temperatura desejada de alimentos e bebidas refrigerados ou quentes (MIKKONEN, 2013). A alta hidrofiliabilidade e capacidade de absorção de água dos aerogéis de amido (LUO et al., 2019) pode ser explorada para controlar a umidade dentro de embalagens alimentícias, por exemplo.

#### 2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

A cada ano, os pesquisadores têm proposto novos tipos de amido como matrizes para a formulação de aerogéis, métodos de processamento e aplicações. Ao mesmo tempo, eles

faceiam os desafios da ampliação de escala, cujas informações disponíveis na literatura, direcionadas especificadamente à esta classe de materiais, ainda estão em pleno desenvolvimento. Apesar disso, a tecnologia de aerogéis aliada às inúmeras vantagens que este biopolímero oferece reforçam o interesse em pesquisas na área e no desenvolvimento de materiais sustentáveis para aplicações avançadas (SUBRAHMANYAM et al., 2016).

Os aerogéis de amido representam uma nova classe de materiais dentro da tecnologia de aerogéis e oferecem potencial para diversos tipos de aplicação em áreas alimentícias e não-alimentícias. As pesquisas sobre o desenvolvimento destes materiais são bastante recentes e, conseqüentemente, inúmeras oportunidades estão em aberto para investigação. Estes estudos fundamentais em natureza fornecerão uma plataforma valiosa para pesquisas mais aplicadas. Tem sido demonstrado na literatura que as propriedades dos aerogéis de amido (densidade, porosidade, área superficial, microestrutura, etc.) podem ser moduladas de diferentes formas, entre elas através das condições de gelatinização (temperatura, tipo e concentração do biopolímero, proporção amilose/amilopectina, etc), troca do solvente, e adição de outros biopolímeros à formulação do aerogel. Como resultado, melhores valores de área superficial e reforço mecânico, por exemplo, podem ser alcançados no material final. Uma ressalva que se faz é a necessidade de fornecer informações mais precisas quanto às características do amido utilizado na formação do aerogel, como o tipo e proporção de amilose/amilopectina, pois estas variáveis de processos não ficam claras em diversos artigos publicados na literatura.

A partir do exposto ao longo deste Capítulo 2 conclui-se que, explorando as propriedades de gelificação dos biopolímeros e fazendo uso da tecnologia de aerogéis tem-se uma grande oportunidade para o desenvolvimento de materiais ecológicos e de alto valor agregado. Além disso, esta é uma estratégia atraente para expandir a utilização do amido e sua valorização como matéria-prima.



### **3 DELINEAMENTO DAS PROPRIEDADES DOS AEROGÉIS À BASE DE AMIDO ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE ÁGAR E CELULOSE MICROCRISTALINA (MCC)**

Neste capítulo, o desenvolvimento de monólitos de aerogéis híbridos de amido/ágar e compósitos de amido/MCC é avaliado. Esta parte da pesquisa foi conduzida no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, e em diversos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Os aerogéis à base de amido podem ser preparados a partir de diferentes fontes (milho, ervilha, batata, mandioca), formatos (monólitos, *beads*, micropartículas) e utilizando-se diferentes métodos para formação do gel (térmico, induzida por solventes) (GOIMIL et al., 2017a). Eles têm sido testados principalmente como materiais carreadores e na liberação controlada de compostos ativos (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012b; MEHLING et al., 2009) (DE MARCO; REVERCHON, 2017). Também apresentam baixíssima condutividade térmica ( $\sim 0,21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (DRUEL et al., 2017; GLENN; IRVING, 1995), comparável ao polímeros sintéticos poliuretano ( $0,19\text{-}0,30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e poliestireno ( $0,25\text{-}0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), comumente empregados em isolamento térmico (VILLASMIL; FISCHER; WORLITSCHKEK, 2019).

Os aerogéis e materiais em geral baseados em amido puro, no entanto, apresentam algumas desvantagens tais como fragilidade, rigidez e baixa estabilidade em meio aquoso, o que pode ser indesejável para certas aplicações. Em razão disto, diversas estratégias têm sido aplicadas para aprimorar as propriedades destes materiais tais como modificação ou funcionalização do amido, adição de agentes plastificantes e misturas com outros compostos (RIBBA et al., 2017). A mistura do amido com outros compostos é uma técnica simples e viável de implementar e geralmente é feita de duas formas: adição de partículas ou fibras de tamanho micro/nano à matriz de amido (materiais compósitos) ou combinação do amido com outros polímeros (materiais híbridos) (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

O ágar é um polissacarídeo extraído de algas vermelhas marinhas (classe Rhodophyceae) e amplamente explorado em diversas áreas por sua propriedade gelificante. Ele é composto principalmente por agarose, um polímero neutro que consiste em unidades

alternadas de D-galactose e 3,6-anidro-1-galactopirranose, e agarose, um polímero sulfatado de estrutura similar à agarose. O ágar pode formar géis fortes mesmo em baixas concentrações ( $> 0,5\%$  em peso) por meio do aquecimento da solução aquosa de polímero, seguido por resfriamento em temperaturas abaixo de 305 K (MCHUGH, 2003; SILVA et al., 2012). Além disso, devido à sua capacidade de formação de filme, o ágar é um candidato promissor para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis (WU et al., 2009). Estudos anteriores demonstraram que o ágar tem resistência à água relativamente boa (RHIM, 2012) e compatibilidade com o amido, o que resulta em filmes híbridos de amido e ágar apresentam com propriedades mecânicas aprimoradas e melhor estabilidade em meio aquoso em relação aos de amido puro (CHOI et al., 2017; JUMAIDIN et al., 2016, 2017; RHIM, 2012). No entanto, o efeito da mistura de ágar com amido nas propriedades do aerogel ainda não foi amplamente investigado.

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e o principal componente estrutural das plantas superiores. Estruturalmente, é um homopolímero de alto peso molecular composto de unidades de D-glicose ligadas a  $\beta(1\rightarrow4)$ . A abundância de grupos hidroxila e a tendência de formar ligações intra e intermoleculares resultam em agregados cristalinos e amorfos. A celulose microcristalina (MCC) é obtida a partir da remoção de agregados amorfos por vários métodos, tais como hidrólise ácida ou alcalina, extrusão, reação enzimática, etc (COFFEY; BELL; HENDERSON, 2006; IZYDORCZYK, 2005). Como resultado, o MCC tem baixa densidade (menos de 500 unidades monossacarídicas) e tamanho (50-150  $\mu\text{m}$ ), boa área superficial ( $1,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e alta cristalinidade (AREA et al., 2019). Devido a essas propriedades, o MCC tem sido aplicado como agente de reforço mecânico em uma ampla gama de matrizes poliméricas (AHMADI; MADADLOU; SABOURY, 2016; RAFIEE; KESHAVARZ, 2015; WU et al., 2007)

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver monólitos de aerogéis à base de amido de milho com propriedades mecânicas e texturais sintonizáveis através da mistura com ágar (aerogéis híbridos) ou MCC (aerogéis compósitos). A influência da temperatura de gelatinização do amido também foi investigada. Uma caracterização abrangente das propriedades do aerogel foi elucidada por absorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de compressão mecânica, termogravimetria, ângulo de contato da gota de água e análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os dados experimentais sobre propriedades mecânicas de aerogéis à base de amido apresentados neste trabalho representam uma importante contribuição para fornecer aplicações adicionais para os aerogéis

formados, principalmente considerando os escassos dados da literatura disponíveis. Finalmente, o uso potencial de ágar ou MCC para delinear propriedades de textura e mecânicas de aerogéis à base de amido é discutido.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 Reagentes

Os biopolímeros utilizados neste estudo para formar aerogéis híbridos ou compósitos com o amido foram o ágar e a celulose, respectivamente. O amido de milho com alto teor de amilose Hylon® VII (70% de amilose), gentilmente doado pela Ingredion (São Paulo, Brasil) foi escolhido por sua capacidade de formar géis fortes e propiciar melhores propriedades de textura no aerogel final em relação a outros tipos de amido. Ágar bacteriológico (número de série K25-611001) adquirido da Kasvi (São Paulo, Brasil), foi escolhido por seu maior grau de pureza nos compostos agarose e agarpectina em relação ao ágar de grau alimentício. A MCC Microcel® MC 101, gentilmente doada pela Blanver (São Paulo, Brasil), foi escolhida por ser um agente de reforço mecânico biodegradável e GRAS. As características específicas de cada polissacarídeo, fornecidas pelos fabricantes, estão descritas na Tabela 3.1. Etanol com 99,8% de pureza (Neon, São Paulo, Brasil) e CO<sub>2</sub> com pureza maior que >99% (White Martins, São Paulo, Brasil) foram utilizados nas etapas de troca do solvente e secagem supercrítica.

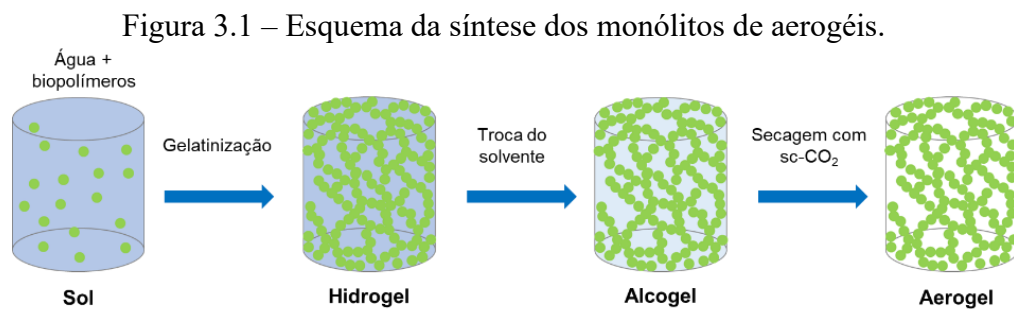
Tabela 3.1 – Características dos biopolímeros utilizados na síntese dos aerogéis.

<b>Polissacarídeo</b>	<b>Características</b>
Amido de milho (Hylon® VII)	Aparência: pó branco e homogêneo Teor de amilose: 70% Compostos não-carboidratos: máx. 3% Umidade: máx. 15% pH: 4,0-7,0
Ágar bacteriológico (K25-611001)	Aparência: pó bege e homogêneo Ponto de fusão do pó em meio aquoso: 88°C Ponto de solidificação do gel: 35°C
Celulose microcristalina (Microcel® MC 101)	Aparência: pó branco e homogêneo Tamanho médio de partículas: 50 µm Densidade aparente: 0,26-0,31 g.cm <sup>-3</sup> Temp. decomposição: 340°C pH: 5,0-7,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2 Processamento dos aerogéis híbridos e compósitos

O processamento dos aerogéis foi baseado na metodologia descrita por García-Gonzalez et al. (2012). As etapas de produção estão ilustradas na Figura 3.1. O hidrogel foi obtido a partir da gelatinização da solução contendo os biopolímeros. Em seguida, o hidrogel foi convertido em alcogel pela substituição da água do gel por etanol e finalmente o aerogel foi obtido pela remoção do etanol através da secagem com CO<sub>2</sub> supercrítico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 3.2.2.1 Formação do hidrogel

Neste estudo, foram investigados os efeitos das concentrações dos polissacarídeos e da temperatura do processo de gelatinização nas propriedades do aerogel. Amostras contendo diferentes concentrações de amido (10 ou 15%, m/m) com ágar ou MCC (0; 0,25; 0,5 e 1,0%, m/m) foram preparadas e submetidas à diferentes temperaturas de gelatinização (90 e 110°C), conforme indicado na Tabela 3.2. Os níveis das variáveis foram definidos a partir de testes preliminares, os quais estão apresentados no Anexo B.

O preparo das amostras consistiu na dispersão dos polissacarídeos em água seguido do aquecimento da mistura na autoclave Micro-reator 4598 (Parr Instruments, EUA), sob agitação mecânica (agitador de 4 pás,  $\phi = 2,0$  cm) de 500 rpm por 15 minutos. Depois, a solução viscosa obtida foi vertida em moldes cilíndricos (seringas de diâmetro = 1,5 cm, altura = 3,0 cm) para se obter hidrogéis na forma de monólitos. Na sequência, os moldes foram armazenados sob refrigeração (4°C) por 24 h para promover a retrogradação do amido.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental utilizado no preparo dos hidrogéis híbridos de amido/ágar e compósitos de amido/MCC. Percentual da massa de biopolímero em relação à massa de solução.

<b>Código da amostra</b>	<b>Amido (%)</b>	<b>Ágar (%)</b>	<b>MCC (%)</b>
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0</sub>	10	0	-
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,25</sub>	10	0,25	-
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,5</sub>	10	0,5	-
A <sub>10</sub> _Ag <sub>1,0</sub>	10	1,0	-
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0</sub>	10	-	0
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	10	-	0,25
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	10	-	0,5
A <sub>10</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	10	-	1,0
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0</sub>	15	-	0
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	15	-	0,25
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	15	-	0,5
A <sub>15</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	15	-	1,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2.2 Troca do solvente

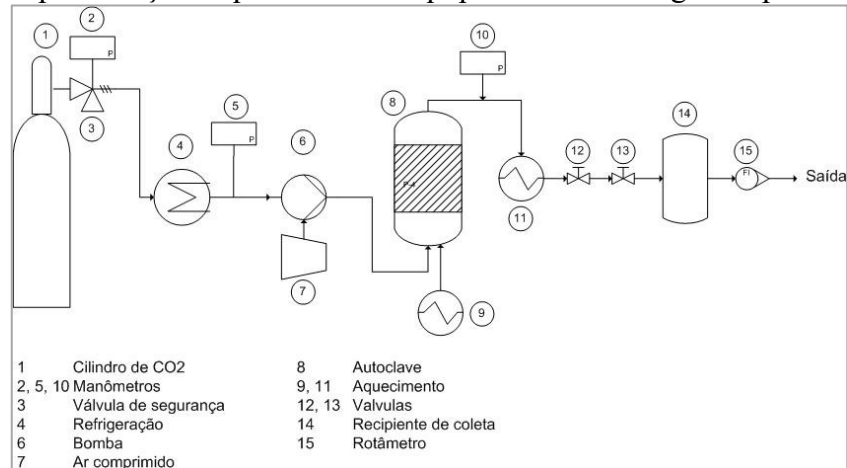
A água de dentro dos poros do hidrogel foi removida através da troca do solvente com etanol. Para isto, os monólitos de hidrogel foram imersos em uma solução etanólica à 50% (m/m), com uma razão volumétrica de 1:20, por 24 h à temperatura ambiente. Depois, a solução foi substituída por etanol puro (99,8% de pureza) e o monólito mantido imerso por mais 24 h nas mesmas condições. Após este período, considerou-se que a água foi completamente removida e o hidrogel passou a ser convencionalmente chamado de alcogel.

### 3.2.2.3 Secagem supercrítica

O equipamento utilizado nos experimentos de secagem, cujo esquema está apresentado na Figura 3.2, foi previamente descrito por Mezzomo et al. (2015). As condições de processo foram baseadas na metodologia descrita por García-González et al. (2012). Os monólitos foram acondicionados na autoclave encamisada (aço inoxidável AISI 316, de volume de 103,28 cm<sup>3</sup>, altura de 31,6 cm e diâmetro interno de 2,012 cm) com 20 cm<sup>3</sup> de etanol para evitar a evaporação do solvente dos géis e sua contração antes da exposição ao CO<sub>2</sub>. Em seguida, a autoclave foi aquecida a 50°C e CO<sub>2</sub> foi adicionado até atingir a pressão de 12 MPa. A válvula de micro-medição de saída foi ajustada para um fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> de 40 g.min<sup>-1</sup>. A

secagem foi realizada por 3 h. Após este período, o sistema foi despressurizado no mesmo fluxo de CO<sub>2</sub> por 30-40 min.

Figura 3.2 – Representação esquemática do equipamento de secagem supercrítica com CO<sub>2</sub>.



Fonte: Mezzomo et al. (2015).

### 3.2.3 Encolhimento volumétrico

O encolhimento volumétrico (EV) do gel foi medido durante as etapas de troca do solvente e secagem supercrítica. As medidas volumétricas dos monólitos foram obtidas com auxílio de um paquímetro e o EV determinado a segundo as Equações 3.1 a 3.3:

$$EV_{TS1} = \frac{(V_{hidrogel} - V_{TS1})}{V_{hidrogel}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$EV_{TS2} = \frac{(V_{TS1} - V_{TS2})}{V_{hidrogel}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$EV_{secagem} = \frac{(V_{TS2} - V_{aerogel})}{V_{hidrogel}} \times 100\% \quad (3.3)$$

onde  $V_{hidrogel}$  é o volume do hidrogel,  $V_{TS1}$  é o volume após a primeira etapa de troca de solvente, contendo 50% de etanol;  $V_{TS2}$  é o volume após a segunda etapa de troca de solvente, contendo etanol puro; e  $V_{aerogel}$  é o volume do aerogel, após a secagem supercrítica.

### 3.2.4 Densidade aparente, densidade real e porosidade

A densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) foi determinada medindo a massa e o volume dos aerogéis. A densidade real ( $\rho_{real}$ ) foi obtida por picnometria de gás hélio (Micromeritics AccuPyc II 1340, EUA). A porosidade foi calculada a partir do  $\rho_{ap}$  e  $\rho_{real}$  de acordo com a Equação 3.4:

$$Porosidade (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.2.5 Área superficial, diâmetro e volume de poro

As propriedades de textura dos aerogéis foram determinadas através das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  usando o equipamento Autosorb 1 da Quantachrome Instruments (Odelzhausen, Alemanha). Primeiramente, os monólitos foram quebrados em pequenos fragmentos utilizando-se nitrogênio líquido, para assegurar que a microestrutura dos aerogéis se mantivesse a mais intacta possível. Depois, cerca de 0,3-0,7 mg de amostra foram acondicionados em tubos de vidro e submetidos à degaseificação à 120°C por 24 h antes da análise. As curvas de sorção foram obtidas pelo equipamento e os valores de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros foram determinados pelo software Autosorb-1 Win, através dos métodos de BET e BJH (SING et al., 1985).

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia interna dos aerogéis foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento JSM-63990 LV da Jeol (Tóquio, Japão). As amostras foram preparadas fraturando-se os aerogéis em  $N_2$  líquido com o auxílio de uma espátula. Na sequência, os fragmentos dos aerogéis foram fixados em *stubs*, com cola de prata, e a sua superfície foi pulverizada com pó de ouro. A seção transversal das amostras foi analisada utilizando-se uma voltagem de aceleração de 5 keV e magnificação de x200 e x1000.

### 3.2.7 Teste mecânico de compressão

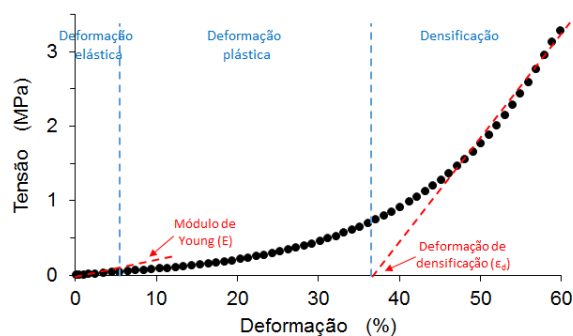
As propriedades mecânicas dos aerogéis foram avaliadas por meio de ensaios de compressão com base na metodologia de Martins et al. (2015a). Os ensaios foram conduzidos utilizando-se o texturômetro TA HD plus Texture Analyser (Stable Microsystems, Reino Unido) com uma célula de carga de 50 kg. A velocidade da *probe* foi de 2 mm.min<sup>-1</sup> até deformação máxima de 60%. Em alguns casos, nos quais a estrutura do aerogel apresentou-se bastante rígida, a deformação máxima aplicada no teste foi de 50%. Amostras cilíndricas de aerogéis de amido/ágar com razão altura/diâmetro de 2:1 foram utilizadas nos testes. Antes de se proceder aos testes, as amostras foram cuidadosamente polidas para garantir que as superfícies superior e inferior estivessem planas e paralelas. A partir dos testes, foram determinando os valores de força uniaxial (Equação 3.5) e deformação (Equação 3.6):

$$Tensão = \frac{F}{A} \quad (3.5)$$

$$Deformação = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (3.6)$$

onde,  $F$  é a força (medida em N.m<sup>-2</sup>),  $A$  é a área de compressão,  $\Delta L$  é a variação do comprimento e  $L_o$  é o comprimento inicial. O módulo de Young (ou módulo de elasticidade) foi determinado plotando-se um gráfico dos valores de tensão versus deformação (Figura 3.3); a partir da região linear do gráfico foram obtidos os coeficientes angulares, equivalentes ao módulo de Young. A resistência à compressão foi avaliada pela comparação dos valores de tensão que causaram 20% de deformação ( $\sigma_{20\%}$ ) nas amostras.

Figura 3.3 – Exemplo de uma curva de tensão versus deformação de uma amostra de aerogel de amido obtido neste trabalho.



Fonte: Elaborada pelo autor.



### 3.2.8 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As interações químicas entre os biopolímeros foram analisadas através de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) usando o espectrômetro Cary 600 Series, Agilent Technologies (EUA). A amostra foi moída, misturada com KBr e a transmitância analisada na faixa de 400-4500  $\text{cm}^{-1}$  com 20-30 varreduras.

### 3.2.9 Estabilidade em meio aquoso

Para testes de estabilidade da água, os aerogéis foram imersos em excesso de água e deixados à temperatura ambiente por um período de 7 dias com agitação ocasional. Após, os aerogéis foram secos em estufa a 60°C até pesagem constante. A perda de massa de aerogéis foi determinada usando a Equação 3.7, onde  $M_0$  e  $M_i$  são as massas inicial e final dos aerogéis, respectivamente.

$$\text{Perda de massa do aerogel (\%)} = \frac{(M_0 - M_i)}{M_0} \times 100\% \quad (3.7)$$

### 3.2.10 Capacidade de absorção de água

Para os testes de absorção de água, os aerogéis secos foram imersos em excesso de água destilada à temperatura ambiente. A massa dos aerogéis molhados foi registrada em intervalos de tempo determinados. O excesso de água foi gentilmente removido com um lenço de papel. A capacidade de absorção de água foi calculada de acordo com a Equação 3.8, onde  $M_{\text{inchado},t}$  é o peso do aerogel inchado no tempo  $t$  e  $M_{\text{seco}}$  é o peso do aerogel seco.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{(M_{\text{inchado},t} - W_{\text{seco}})}{W_{\text{seco}}} \times 100\% \quad (3.8)$$

### 3.2.11 Análise estatística

Os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão de triplicatas. O teste de 1-way ANOVA e teste de Tukey a 5% de significância foram utilizados para avaliar a influência

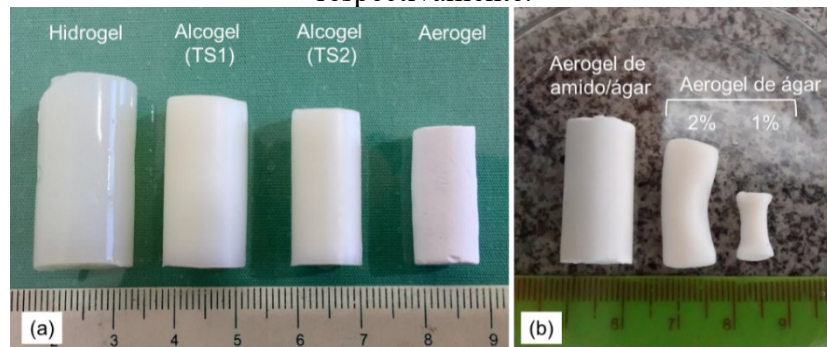
da concentração de biopolímeros e da temperatura de gelatinização nas propriedades do aerogel. Comparações entre dois grupos foram realizadas pelo teste T a 5% de significância.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.3.1 Aparência visual dos aerogéis

Hidrogéis híbridos e compósitos com boa homogeneidade e firmeza para o manuseio durante o processamento dos aerogéis foram obtidos com concentrações de amido de 10% m/m para adição de ágar e 10 e 15% m/m para adição de MCC, respectivamente. A aparência dos monólitos após cada etapa do processamento – ou seja, retrogradação, troca de solventes e secagem supercrítica – foi semelhante, independentemente da composição do biopolímero e da temperatura de gelatinização. Um exemplo representativo é mostrado na Figura 3.4 com a amostra contendo 10% em peso de amido e gelatinizada a 90°C. Os aerogéis resultantes apresentaram formato cilíndrico, cor branca e superfície aparentemente homogênea.

Figura 3.4 – Aparência visual do gel de amido (10% de amido, gelatinizado a 90°C) após cada etapa de processo, onde TS1 e TS2 correspondem à primeira e segunda troca do solvente, respectivamente.



Fonte: própria autoria

Hidrogéis de ágar com boa firmeza foram obtidos com 1 e 2% em peso do biopolímero. Durante a troca do solvente, os alcogéis de ágar mantiveram a forma cilíndrica e o volume dos hidrogéis originais (encolhimentos volumétricos de até 10%), mas sofreram um enorme encolhimento e deformação após a secagem, como já relatado por outros autores (ROBITZER; RENZO; QUIGNARD, 2011). Em contraste, a aparência do aerogel híbrido de amido adicionado com 1% em peso de ágar foi semelhante ao aerogel de amido puro, ambos gelatinizados a 90°C (Figura 3.4b). Este comportamento pode indicar uma troca do solvente

incompleta no alcogel de ágar – o que leva a um encolhimento não uniforme durante a secagem – e/ou que as fibrilas de ágar são muito mais flexíveis do que a rede polimérica construída pelo amido. Comportamento semelhante foi observado em aerogéis híbridos de amido/melamina-formaldeído, onde a presença do amido promoveu a formação de um gel mais firme e coeso e reduziu consideravelmente o encolhimento do aerogel (1,5%) em relação ao produzido apenas com melamina-formaldeído (28%) (ZHANG et al., 2017). Os resultados obtidos indicam que a mistura de amido e ágar é uma abordagem interessante a ser explorada na produção de aerogel.

### 3.3.2 Aerogéis híbridos de amido/ágar

#### 3.3.2.1 *Encolhimento volumétrico*

Na síntese de aerogéis à base de amido, é comum observar a redução do volume da amostra após cada etapa de processo. O encolhimento do gel depende de vários fatores, principalmente da composição química e do grau de gelatinização. Uma redução excessiva do volume, no entanto, afeta negativamente as propriedades de textura do aerogel. Assim, o encolhimento volumétrico (EV) pode ser utilizado como um indicativo macroscópico da estabilidade da matriz polimérica frente às etapas de processo.

A Tabela 3.3 mostra o percentual de EV dos monólitos preparados nas diferentes temperaturas de gelatinização (90 e 110°C) e adições de ágar (0%, 0,25%, 0,5% e 1%, m/m). Os valores apresentados nesta tabela correspondem à diminuição do volume do monólito após primeira troca de solvente (TS<sub>1</sub>), usando uma solução de etanol à 50%, segunda troca de solvente (TS<sub>2</sub>), feita com etanol puro, e secagem supercrítica (SS). Pela tabela observa-se que o maior percentual de encolhimento ocorre durante a troca do solvente em comparação com a secagem. Além disso, o EV dos géis após a TS<sub>1</sub> tende a ser maior do que para a TS<sub>2</sub>, o que é devido ao maior gradiente de concentração dos solventes entre a solução etanólica e o interior dos poros do gel na TS<sub>1</sub> em relação à TS<sub>2</sub> (SUBRAHMANYAM et al., 2015). Dentro das condições avaliadas, no entanto, não foi possível observar uma tendência clara da influência da temperatura de gelatinização ou adição de ágar no EV de cada etapa de processo.

O encolhimento volumétrico total (EV<sub>t</sub>) considera a diferença entre os volumes do hidrogel e aerogel, cujos resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.5. Pela figura, é possível verificar que os valores de EV<sub>t</sub> variaram de 43% a 53%, que são semelhantes ou até menores aos relatados na literatura para aerogéis baseados em amidos com alto teor de amilose

( $EV_t = 40-70\%$ ) (DRUEL et al., 2017; GLENN; IRVING, 1995; KENAR et al., 2014; MEHLING et al., 2009). Em geral, o  $EV_t$  das amostras foi estatisticamente semelhante, independentemente das condições do processo, indicando que o ágar pode ser incorporado em diferentes concentrações sem causar encolhimento excessivo ou deformar a macroestrutura do aerogel.

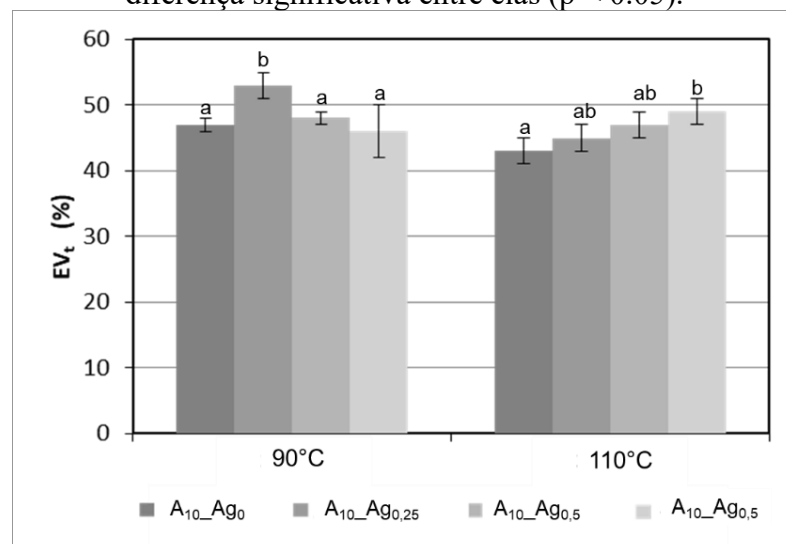
Tabela 3.3 – Encolhimento volumétrico (EV) dos aerogéis híbridos de amido e ágar durante as etapas de processamento do aerogel.

Amostra	Temp. gelat. (°C)	EV ± DP (%)		
		TS1	TS2	SS
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0</sub>	90	27 ± 1	6 ± 1	14 ± 1
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,25</sub>	90	25 ± 1	12 ± 1	16 ± 1
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,5</sub>	90	21 ± 3	11 ± 4	16 ± 2
A <sub>10</sub> _Ag <sub>1,0</sub>	90	14 ± 1	16 ± 2	16 ± 1
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0</sub>	110	18 ± 1	11 ± 3	14 ± 3
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,25</sub>	110	20 ± 1	12 ± 1	13 ± 1
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,5</sub>	110	21 ± 2	10 ± 2	16 ± 1
A <sub>10</sub> _Ag <sub>1,0</sub>	110	12 ± 1	12 ± 3	25 ± 2

TS1 = primeira troca do solvente; TS2 = segunda troca do solvente; SS = secagem supercrítica; EV = encolhimento volumétrico; DP = desvio padrão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.5 – Encolhimento volumétrico total ( $EV_t$ ) dos aerogéis de amido/ágar. Letras diferentes no mesmo grupo de amostras (gelatinizadas a 90 ou 110°C) indicam houve diferença significativa entre elas ( $p < 0.05$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.2.2 *Propriedades de textura*

A morfologia interna dos aerogéis de amido puro e híbridos está apresentada na Figura 3.6. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura heterogênea contendo fibrilas e grânulos intactos, com poros em tamanhos e formatos não uniformes. A morfologia do aerogel de amido puro processado a 90°C é composta principalmente por grânulos não rompidos, indicando um baixo grau de gelatinização nessa condição. Isto pode ser confirmado comparando-se as micrografias das Figuras 3.6b e 3.6d, que mostram os grânulos de amido não processados e após a gelatinização, respectivamente. Nos aerogéis híbridos, as partículas de ágar (Figura 3.6c) foram bem dissolvidas, criando uma rede fibrilar ao redor dos grânulos (Figura 3.6a). O aumento na concentração de ágar proporcionou uma microestrutura mais densa em fibrilas, como esperado. Além disso, observa-se que as fibrilas tendem a formar espaços vazios ao redor dos grânulos em concentrações de ágar de 0,5 e 1,0% em peso. Isso pode estar associado à alta contração que as fibrilas de ágar sofrem durante a secagem, como demonstrado anteriormente na Figura 3.4b. O aumento da temperatura de gelatinização proporcionou uma melhor ruptura dos grânulos e sua conversão em uma rede fibrilar, conforme já relatado para aerogéis à base de amido (MEHLING et al., 2009). Glenn e Irving (1995) obtiveram aerogéis de amido de milho e trigo que continham poros de tamanho uniforme, exceto por alguns poros maiores que se formaram adjacentes aos grânulos de amido remanescentes. Um padrão semelhante foi observado nos aerogéis gelatinizados a 110°C. A presença de grânulos intactos na microestrutura dos aerogéis é devida a que a gelatinização de amidos com alto teor de amilose, como o utilizado neste trabalho, é alcançada em temperaturas na faixa de 100 a 140°C (CHEN et al., 2017). No entanto, não foi possível preparar hidrogéis em temperaturas elevadas de gelatinização devido às limitações nas condições experimentais.

As propriedades físicas do amido puro (10% em peso) e dos aerogéis híbridos são mostradas na Tabela 3.4. Pela tabela observa-se que a densidade diminui junto com a concentração de ágar na temperatura de gelatinização 110°C, enquanto a 90°C nenhuma tendência clara foi observada. Todos os aerogéis apresentaram altas porosidades (até 95%), as quais foram estatisticamente semelhantes entre si.

Os aerogéis apresentaram áreas superficiais variando entre 120 e 169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Tabela 3.4). A análise de BJH indicou que um tamanho de poros em escala mesoporosa (<50 nm). Porém, as micrografias da Figura 3.6 claramente indicam a presença de macroporos (de até 10 µm) na microestrutura de praticamente todas as amostras, como é comumente observado em

aerogéis de biopolímeros (GROULT; BUDTOVA, 2018). O aumento do teor de ágar teve um efeito positivo na área superficial específica dos aerogéis processados a 90°C, de 120 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para 144 e 149 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para os aerogéis contendo 0%, 0,25 e 0,5% de ágar, respectivamente. Estes resultados podem ser mais bem esclarecidos pelas micrografias dos aerogéis, apresentados na Figura 3.6. Na temperatura de gelatinização de 90°C, a morfologia interna do aerogel de amido puro consiste, basicamente, de grânulos intactos. Estes se mantêm unidos através das fibrilas provenientes dos poucos grânulos que foram rompidos durante o processo de gelatinização. As amostras contendo ágar, por sua vez, apresentaram uma rede fibrilar em torno dos grânulos de amido, o que provavelmente contribuiu para o aumento da área superficial dos aerogéis. Por outro lado, o aumento da concentração de ágar de 0,5% para 1,0%, causa uma diminuição considerável na área superficial, de 149 para 129 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Como citado anteriormente, a rede fibrilar do ágar tende a se aglomerar quando a concentração do biopolímero aumenta para 1,0%, formando espaços vazios entre grânulos de amido. Este comportamento provavelmente compromete a área da superfície do aerogel. Para os aerogéis de amido puro, observa-se que o aumento da temperatura de gelatinização de 90 para 110°C promoveu uma maior ruptura dos grânulos e, conseqüentemente, um aumento na área superficial. Isto pode ser confirmado comparando-se a área superficial das amostras contendo 0,5% de ágar, cujos valores aumentam de 149 para 169 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> devido à variação de temperatura de 90 a 110°C, respectivamente. Comportamento similar foi observado para aerogéis de amido de batata (MEHLING et al., 2009).

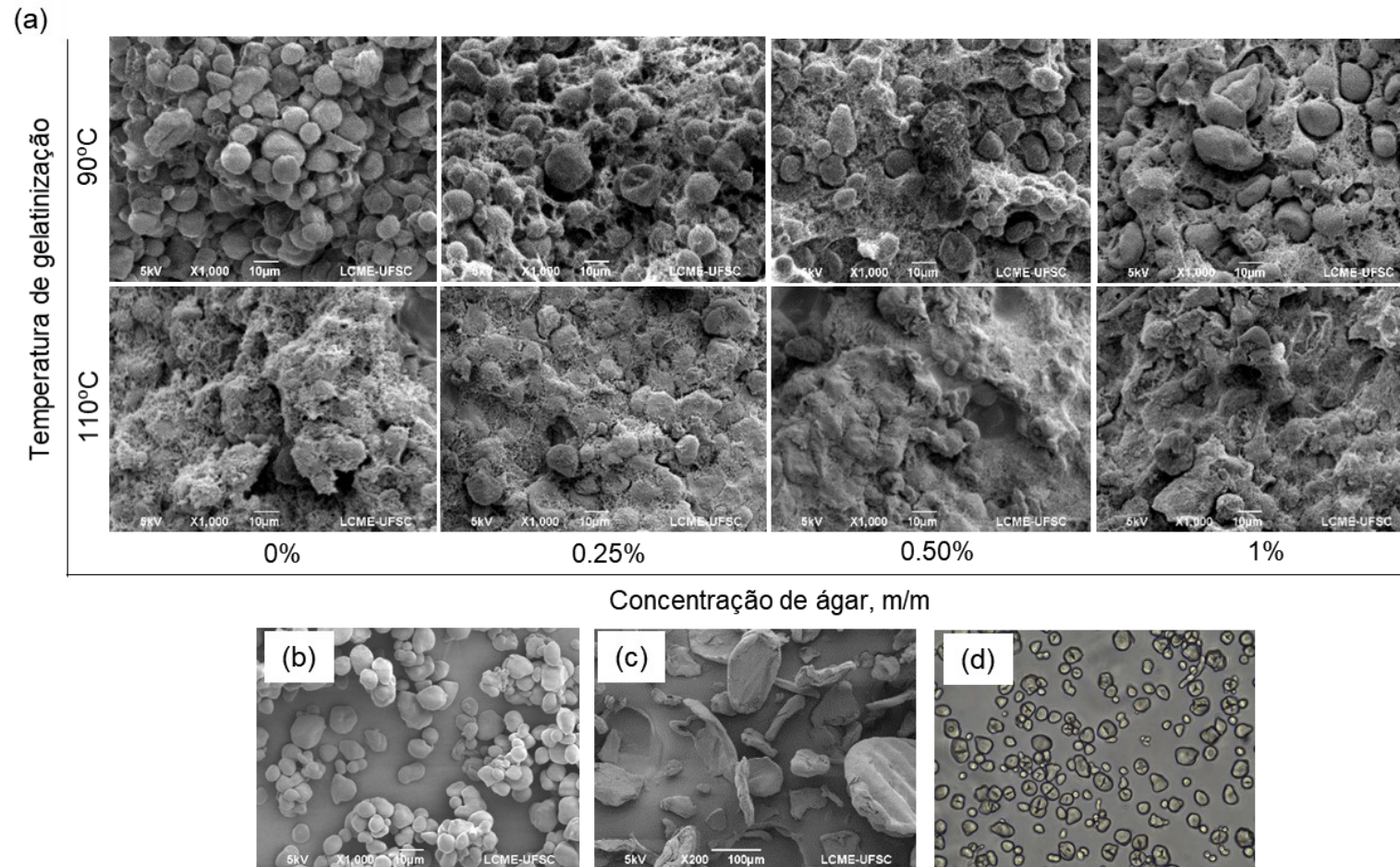
Tabela 3.4 – Propriedades físicas dos aerogéis híbridos de amido/ágar gelatinizados a 90 e 110°C.

Amostra	Temp. gelat. (°C)	Propriedades físicas				
		$\rho_{ap}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)	S <sub>a</sub> [BET] (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> [BJH] (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0</sub>	90	0,198 ± 0,007 <sup>ab</sup>	95 ± 1	120	8,8	0,06
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,25</sub>	90	0,207 ± 0,005 <sup>b</sup>	93 ± 1	144	8,8	0,17
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,5</sub>	90	0,192 ± 0,009 <sup>ab</sup>	94 ± 2	149	6,7	0,19
A <sub>10</sub> _Ag <sub>1,0</sub>	90	0,187 ± 0,009 <sup>a</sup>	93 ± 1	129	8,8	0,09
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0</sub>	110	0,145 ± 0,003 <sup>a</sup>	93 ± 3	-	-	-
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,25</sub>	110	0,173 ± 0,003 <sup>b</sup>	93 ± 1	-	-	-
A <sub>10</sub> _Ag <sub>0,5</sub>	110	0,173 ± 0,009 <sup>b</sup>	92 ± 1	169	1,7	0,38
A <sub>10</sub> _Ag <sub>1,0</sub>	110	0,188 ± 0,010 <sup>c</sup>	93 ± 2	-	-	-

$\rho_{ap}$  = densidade aparente; S<sub>a</sub> = área superficial específica. Letras iguais na mesma coluna para cada temperatura de gelatinização são significativamente diferentes (p < 0.05).

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 3.6 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de (a) aerogéis de amido/ágar, (b) grânulos de amido não processados e (c) partículas de ágar. (d) Microscopia óptica de solução de amido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

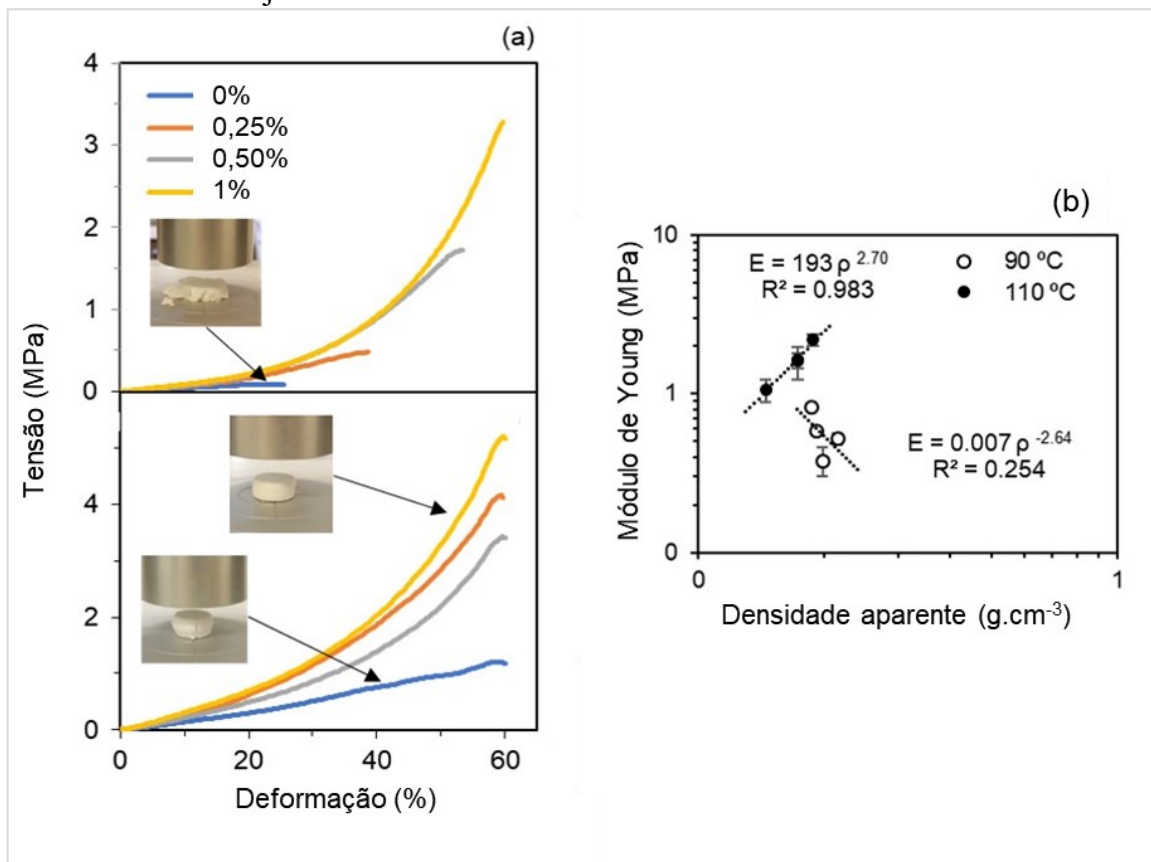
### 3.3.2.3 *Propriedades mecânicas*

As curvas tensão-deformação dos aerogéis de amido puro e híbridos são mostradas na Figura 3.7. As amostras apresentaram as três regiões normalmente encontradas nas curvas tensão-deformação de aerogéis baseados em biopolímeros, que são: domínio elástico (região linear), que corresponde ao reversível deformação do material; domínio da plasticidade (região não linear), onde as paredes celulares começam a colapsar, causando deformação não reversível; e domínio de densificação, caracterizado por um aumento acentuado nos valores de tensão devido à compactação dos poros (WANG et al., 2018). Para todas as amostras, a região linear foi identificada em deformações inferiores a 5%, o que as configura como materiais levemente elásticos. O aparecimento do domínio de densificação nas amostras processadas a 90°C indica um aumento na rigidez dos aerogéis com a adição de ágar, ao mesmo tempo em que eles se tornam menos quebradiços. Isto pode ser devido à flexibilidade que as fibrilas de ágar conferem à estrutura dos aerogéis. Com o aumento da temperatura de gelatinização, todos os aerogéis foram comprimidos até 60% de deformação sem se quebrar e apresentaram maior resistência à compressão. Nesse caso, as interações intra e intermoleculares que se formam entre fibrilas de amido e ágar através da ligação de hidrogênio podem formar uma estrutura microporosa mais firme e coesa (JUMAIDIN et al., 2016).

Em aerogéis baseados em biopolímeros, o módulo de Young e a densidade aparente tem uma relação de lei de potência (BUCHTOVA et al., 2019; DRUEL et al., 2017; GIBSON; ASHBY, 1997). No entanto, os aerogéis híbridos mostraram uma tendência diferente, dependendo da temperatura de gelatinização, como mostra a Figura 3.7b. A 90°C, os aerogéis apresentaram-se mais densos e com um módulo de Young menor do que os processados a 110°C; por outro lado, estes exibiram uma tendência de aumento de densidade com o módulo de elasticidade. A baixa estabilidade mecânica das amostras processadas a 90°C sob estresse compressivo deve-se principalmente a imperfeições em sua microestrutura causadas pelos restos de grânulos de amido e irregularidades no tamanho dos poros (GLENN e IRVING, 1995).



Figura 3.7 – Propriedades mecânicas dos aerogéis de amido/ágar: (a) curvas de tensão-deformação e (b) Módulo de Young em função da densidade aparente, onde as linhas tracejadas são a tendência linear encontrada neste trabalho.



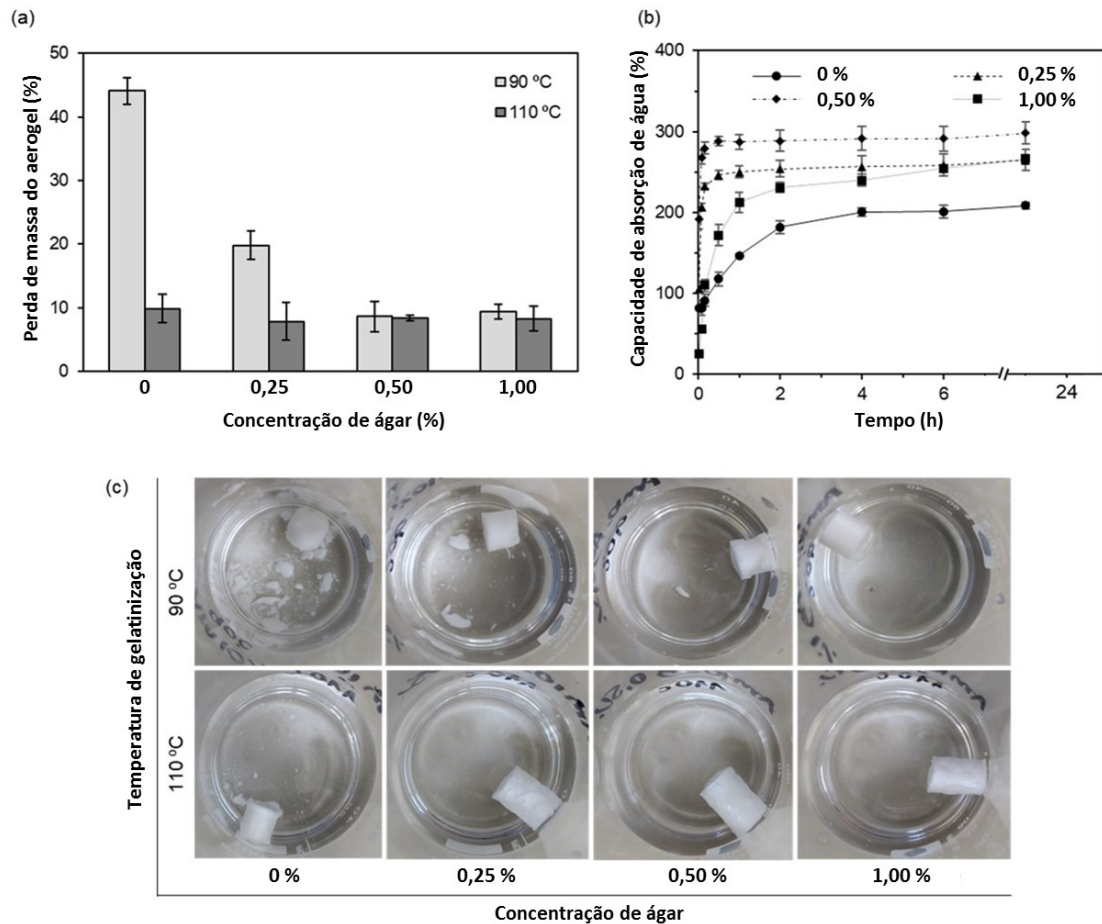
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.3.2.4 Capacidade de absorção de água e estabilidade em meio aquoso

O comportamento do amido puro e dos aerogéis híbridos em meio aquoso foi posteriormente investigado pela avaliação de sua perda de massa (Figura 3.8a e 3.8c) e capacidade de absorção de água (Figura 3.8b). A Figura 3.8a mostra que, para amostras gelatinizadas a 90°C, a adição de ágar reduz a perda de massa do aerogel de amido em até 35%. Além disso, o aerogel de amido puro se desintegrou parcialmente poucos minutos após sua imersão em água, enquanto os aerogéis adicionados ao ágar exibiram uma perda de massa gradual durante o período de avaliação de 7 dias (Figura 3.8c). Uma vez formado, o hidrogel de ágar não se solubiliza rapidamente na água a temperaturas abaixo de 35°C (STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006), o que provavelmente reflete no comportamento dos aerogéis híbridos. O aumento da temperatura de gelatinização para 110°C reduziu a perda de massa para cerca de 10% em todas as amostras, independentemente da adição de ágar. Nesse caso, a

estabilidade na água é favorecida pelo maior grau de gelatinização do amido (Figura 3.6a), que fornece aerogéis estruturalmente mais fortes e mais coesos, como confirmado pelos testes de compressão.

Figura 3.8 – Comportamento dos aerogéis de amido/ágar em meio aquoso: (a) perda de massa, (b) comportamento de intumescimento e (c) integridade do aerogel após imersão em água por 7 dias para amostras processadas a 110°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A capacidade de absorção de água dos aerogéis de amido gelatinizados a 110°C aumentou pelo menos 27% com a adição de ágar (Figura 3.8b). Amostras híbridas contendo 0,25 e 0,50% em peso de ágar apresentam uma taxa de absorção inicialmente alta, atingindo o estágio de equilíbrio após aproximadamente 1 h, enquanto o aerogel adicionado com 1% em peso de ágar mostra uma diminuição significativa na taxa de absorção. Duas razões podem explicar esse resultado. Por um lado, a presença de ágar aumenta a capacidade da estrutura do aerogel de se ligar à água, provavelmente através de um aumento nos grupos hidroxila livres. Por outro lado, a microestrutura mais densa nas fibrilas dificulta a entrada de água nos poros do aerogel. Os aerogéis híbridos gelatinizados a 90°C apresentaram comportamento

semelhante. A capacidade de absorção relatada para outros aerogéis baseados em biopolímeros é geralmente maior – como alginato de sódio-amido de ervilha, 1.454% (MARTINS et al., 2015a), alginato de sódio, 1.200% (MALLEPALLY et al., 2013) e quitosana-citrato de hemicelulose, 800% (SALAM et al., 2011) – a qual pode estar associada a uma maior elasticidade da rede polimérica (SALAM et al., 2011) em comparação com os aerogéis obtidos neste trabalho.

### 3.3.3 Aerogéis compósitos de amido/MCC

#### 3.3.3.1 Encolhimento volumétrico

O EV dos aerogéis de amido/MCC foi medido durante os estágios de troca do solvente e secagem supercrítica e os resultados estão apresentados na Tabela 3.5. O comportamento dos géis compósitos frente às etapas de processo foi similar ao observado para os géis híbridos, onde o maior percentual de encolhimento ocorre durante a troca do solvente.

Tabela 3.5 – Encolhimento volumétrico dos aerogéis híbridos de amido e ágar durante as etapas de processamento do aerogel.

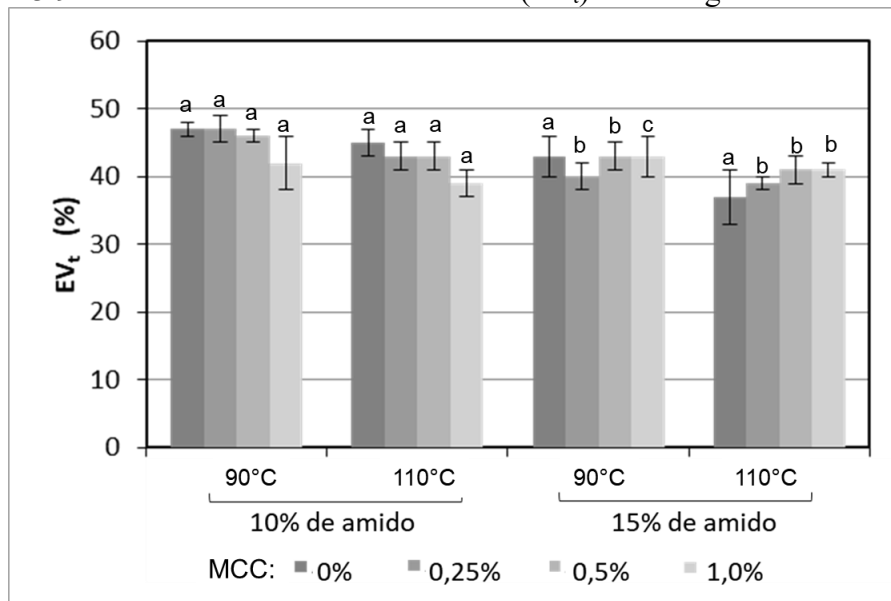
Amostra	Temp. gelat. (°C)	EV ± DP (%)		
		TS1	TS2	SS
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0</sub>	90	27 ± 1	6 ± 1	14 ± 1
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	90	24 ± 1	4 ± 1	19 ± 2
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	90	26 ± 1	2 ± 1	18 ± 1
A <sub>10</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	90	23 ± 3	8 ± 2	11 ± 4
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0</sub>	110	18 ± 1	11 ± 3	14 ± 3
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	110	21 ± 2	9 ± 2	10 ± 2
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	110	16 ± 2	12 ± 1	15 ± 1
A <sub>10</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	110	23 ± 3	6 ± 3	14 ± 1
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0</sub>	90	25 ± 2	7 ± 1	13 ± 1
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	90	21 ± 2	8 ± 1	14 ± 2
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	90	21 ± 1	9 ± 2	13 ± 2
A <sub>15</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	90	22 ± 2	7 ± 2	10 ± 1
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0</sub>	110	19 ± 4	11 ± 4	7 ± 4
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	110	15 ± 1	11 ± 1	13 ± 1
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	110	18 ± 1	6 ± 2	17 ± 2
A <sub>15</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	110	20 ± 1	6 ± 1	15 ± 1

EV= encolhimento volumétrico; DP= desvio padrão; TS1= primeira troca do solvente; TS2= segunda troca do solvente; SS= secagem supercrítica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.9 estão apresentados os resultados de  $EV_t$  dos aerogéis compósitos. Nota-se que o encolhimento global destes aerogéis foi ligeiramente inferior, entre 37 e 47%, em relação aos aerogéis híbridos (entre 43-53%). Isto provavelmente ocorre devido ao reforço mecânico proporcionado pela presença de MCC na matriz de amido. Não foi possível identificar uma tendência da influência da concentração dos biopolímeros ou temperatura de gelatinização nas respostas avaliadas.

Figura 3.9 – Encolhimento volumétrico total ( $EV_t$ ) dos aerogéis de amido/MCC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.3.2 Propriedades de textura

As micrografias de aerogéis compósitos de amido/MCC contendo 10 e 15% de amido estão apresentadas nas Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente. As propriedades de textura dos aerogéis estão apresentadas na Tabela 3.6. Os aerogéis apresentaram uma microestrutura heterogênea, caracterizada pela presença de grânulos de amido intactos, fibrilas das partículas de amilose solubilizada e MCC. Semelhante aos aerogéis de amido/ágar, o aumento na temperatura de gelatinização favoreceu a formação de uma estrutura mais densa em fibrilas. Os valores de área superficial específica dos aerogéis contendo diferentes concentrações de MCC variaram entre 65 e 524  $m^2 \cdot g^{-1}$  e apresentaram tamanhos de poros em escala mesoporosa (< 50 nm). Contudo, do mesmo modo que os aerogéis híbridos, as micrografias indicam a presença de macroporos na estrutura destes aerogéis, com tamanhos superiores a 10  $\mu m$ . Os aerogéis contendo 10% de amido e processados a 90°C apresentaram diminuição nos valores de área

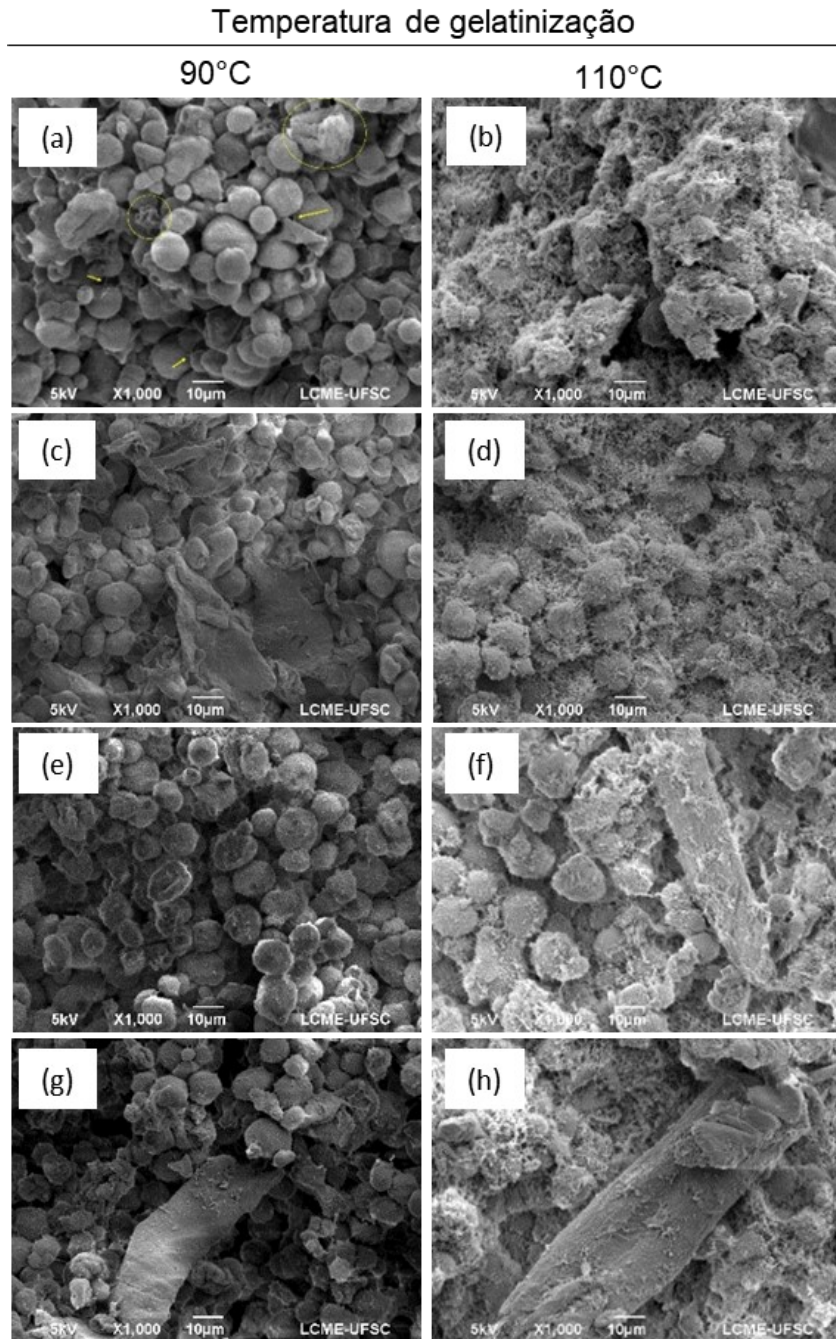
superficial com o aumento da concentração de MCC. Isto provavelmente ocorre porque as partículas de MCC são muito maiores (cerca de 300  $\mu\text{m}$ ) do que os grânulos de amido (5-20  $\mu\text{m}$ ), contribuindo negativamente para esta resposta. Em contraste, os aerogéis compósitos contendo 15% de amido apresentaram um aumento na área superficial com concentração de MCC, de 0,25 a 1,0%. O valor da área superficial foi maior em relação ao aerogel puro (190  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) apenas para a amostra contendo 1,0% MCC (315  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), o que indica que há um efeito sinérgico entre o amido e o MCC nessa resposta. Esta amostra apresentou um aumento significativo na área superficial (524  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e volume de poros (1,67  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) na temperatura de gelatinização de 110°C. A razão pela qual esses valores foram maiores com a presença de MCC em relação ao ágar pode estar relacionada ao suporte mecânico que suas micropartículas conferem à rede nanoporosa ao longo dos estágios de processamento, como confirmado a partir dos resultados do EV e testes de compressão (seção 3.3.3.3).

Tabela 3.6 – Propriedades de textura dos aerogéis de amido e ágar processados em diferentes temperaturas de gelatinização.

Amostra	Temp. gelat. (°C)	Propriedades de textura		
		S <sub>a</sub> [BET] ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	V <sub>p</sub> [BJH] ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	D <sub>p</sub> (nm)
A <sub>10</sub> _MCC <sub>0</sub>	90	20	0,06	8,8
A <sub>10</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	90	65	0,19	4,6
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0</sub>	90	190	0,52	8,9
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,25</sub>	90	110	0,34	4,6
A <sub>15</sub> _MCC <sub>0,5</sub>	90	141	0,39	8,3
A <sub>15</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	90	315	0,83	8,6
A <sub>15</sub> _MCC <sub>1,0</sub>	110	524	1,67	8,7

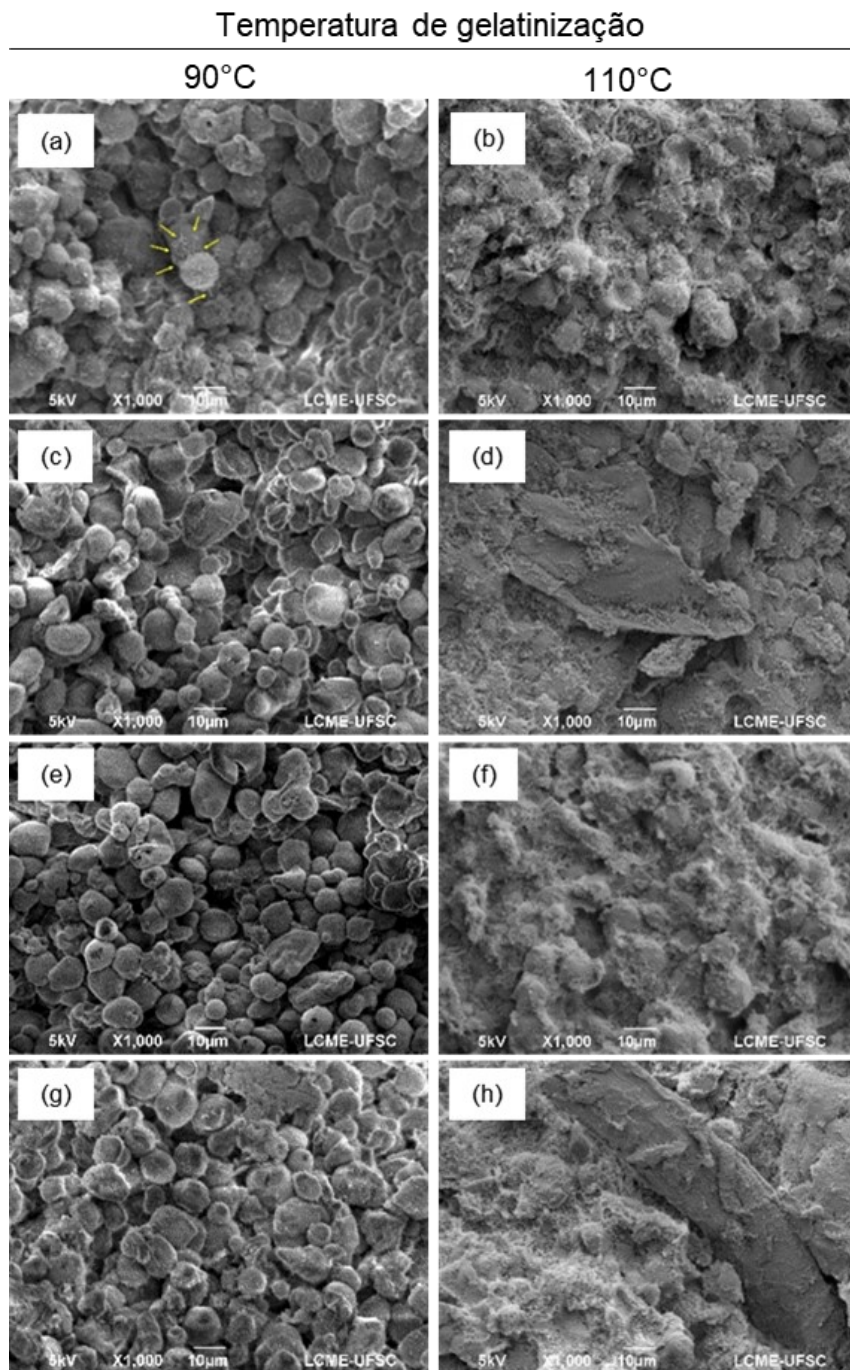
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.10 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis com 10% de amido, processados em diferentes temperaturas de gelatinização e concentrações de MCC: (a-b) 0%; (c-d) 0,25%; (e-f) 0,5%; (g-h) 1,0%.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis com 15% de amido, processados em diferentes temperaturas de gelatinização e concentrações de MCC: (a-b) 0%; (c-d) 0,25%; (e-f) 0,5%; (g-h) 1,0%.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.3.3 *Propriedades mecânicas*

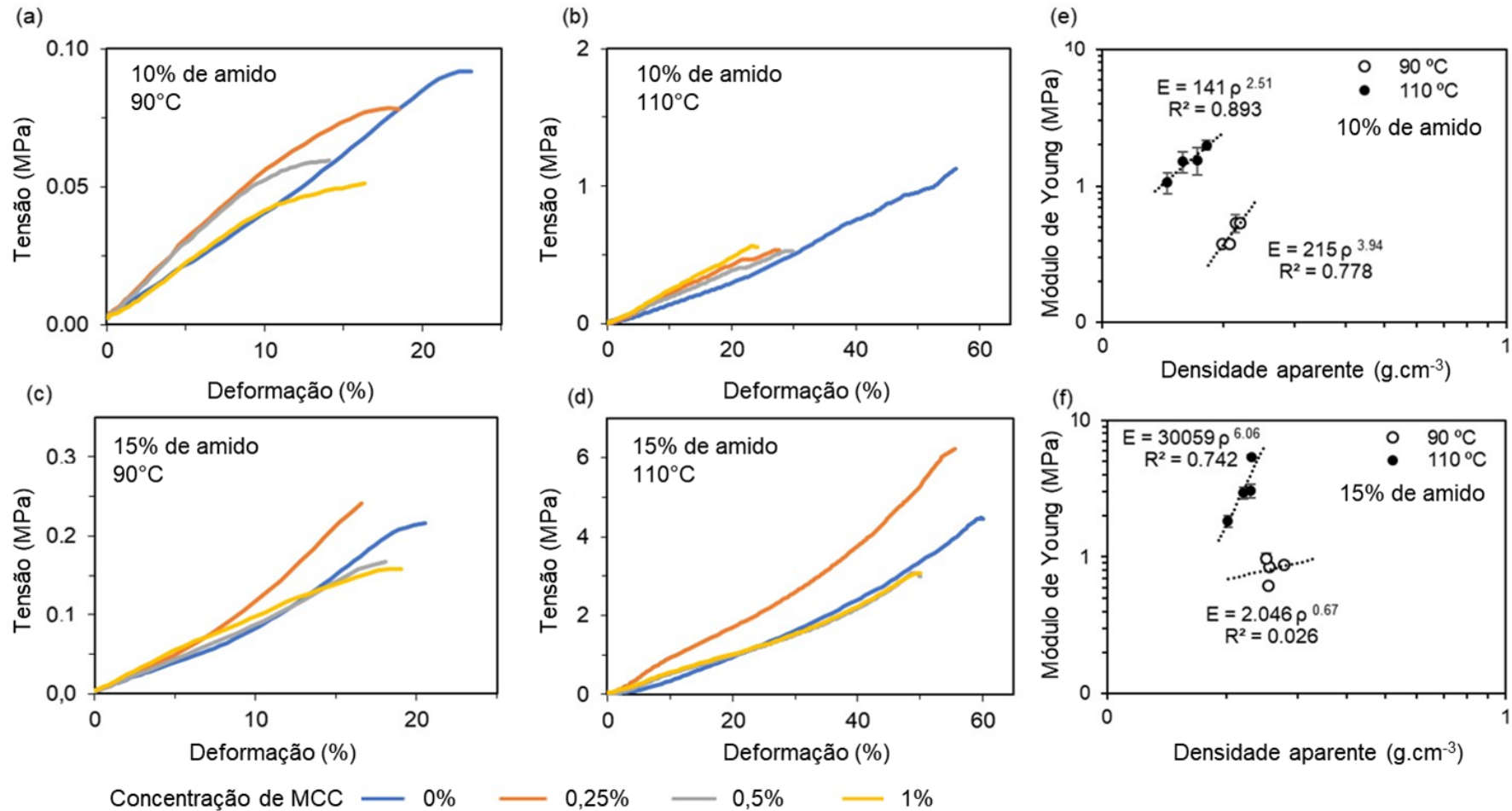
As curvas tensão-deformação do amido puro e dos aerogéis compósitos estão mostradas na Figura 3.12 (a-d). Diferente do que foi observado com os aerogéis de amido/ágar, a adição de MCC aos aerogéis de amido não influenciou claramente sua resistência à compressão. Para aerogéis com 10% em peso de amido, gelatinizados a 90°C, a adição de MCC não causou nenhuma melhoria na resistência à compressão; em vez disso, os aerogéis compostos colapsaram com uma tensão ainda menor do que o aerogel de amido puro o que se deve, principalmente, ao formato e tamanho irregular das partículas de MCC (Figura 3.12a). A 110°C, todos os aerogéis apresentaram melhorias em sua resistência à compressão, no entanto, os aerogéis compósitos ainda apresentaram colapso antes de 30% de deformação (Figura 3.12b). Isto provavelmente ocorre porque as micropartículas dispersas da MCC atuam como reforço mecânico para a rede polimérica construída pelo amido, o que aumentaria a rigidez dos aerogéis, mas não sua flexibilidade. Para os aerogéis com 15% em peso de amido, os compósitos apresentaram comportamento compressivo semelhante aos aerogéis de amido puro. A 90°C, todas as amostras colapsam antes de 20% de deformação (Figura 3.12c). A 110°C, observa-se uma melhoria significativa na resistência à compressão do aerogel com a adição de 0,25% de MCC (Figura 3.12d). Nesse caso, a maior concentração polimérica favorece uma microestrutura mais densa e mais firme.

O módulo de Young em função da densidade aparente está representado nas Figuras 3.12e e 3.12f. Pelas figuras, constatam-se tendências semelhantes para as duas concentrações de amido: a 90°C, o aumento na densidade quase não afetou o módulo de Young, enquanto, a 110°C, o módulo de Young aumenta junto com a densidade aparente seguindo uma lei de potência.

Os aerogéis híbridos e compósitos produzidos neste estudo apresentaram resistência à compressão e módulo de Young comparáveis aos dos aerogéis à base de biopolímeros (AGO; FERRER; ROJAS, 2016; WANG et al., 2018) e espumas de poliestireno (ARORA; LESSER; MCCARTHY, 1998). Essas propriedades foram altamente influenciadas pela morfologia do aerogel, onde a presença de grânulos restantes, partículas de forma irregular e poros enfraqueceu sua estrutura. Considerando aplicações como embalagem e isolamento térmico, outros testes seriam úteis para uma melhor compreensão de suas propriedades mecânicas, como compressão isostática e carga-descarga sob diferentes condições de umidade (DRUEL et al., 2017).



Figura 3.12 – Propriedades mecânicas de amido puro (10 e 15% em peso) e de aerogéis compósitos: (a-d) curvas de tensão-deformação e (e-f) Módulo de Young em função da densidade aparente, onde as linhas tracejadas são a tendência linear encontrada neste trabalho.

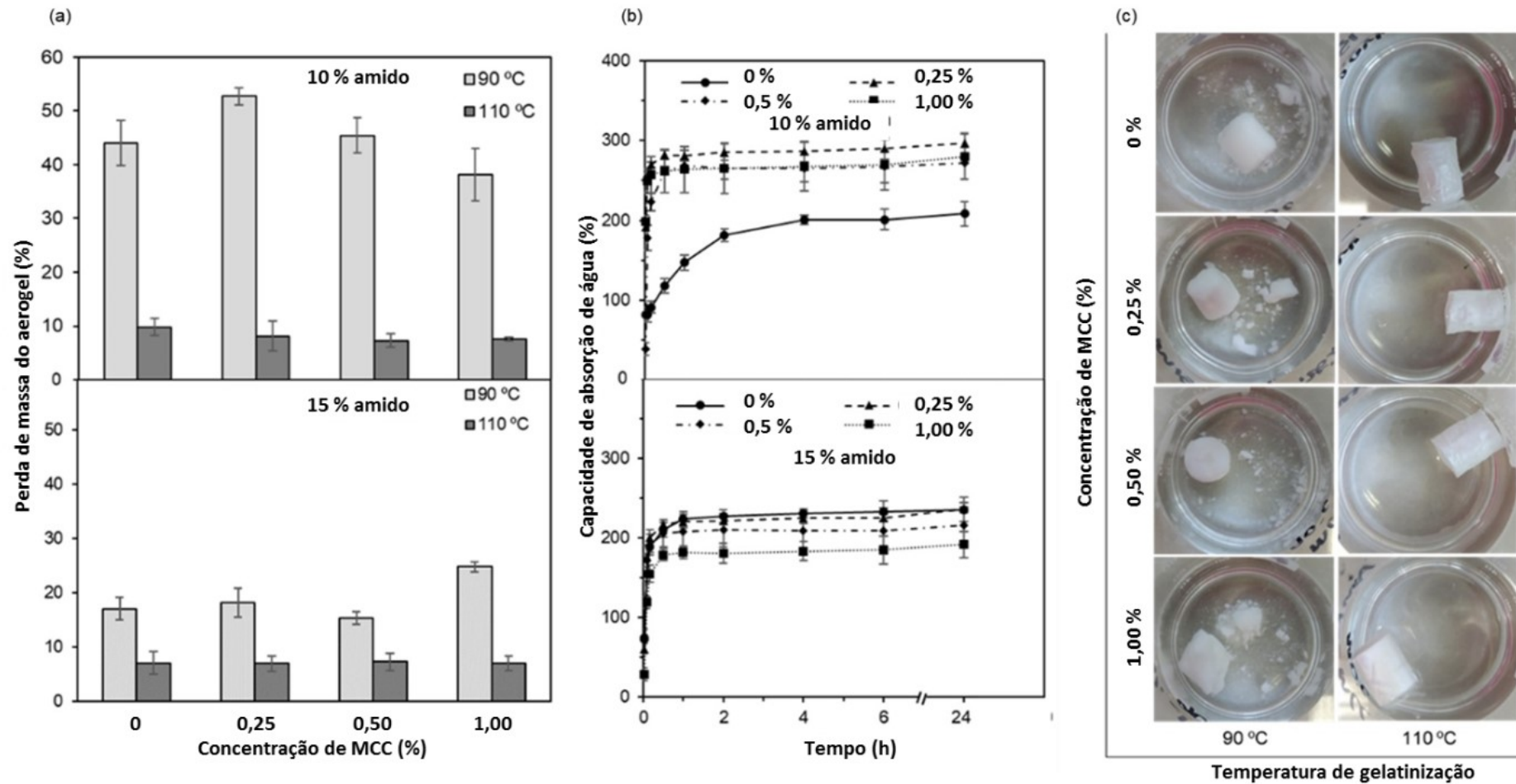


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.3.3.4 *Capacidade de absorção de água e estabilidade em meio aquoso*

O comportamento do amido puro e dos aerogéis compósitos em meio aquoso é mostrado na Figura 3.13. É evidente nesta figura que o aumento na concentração de amido e na temperatura de gelatinização diminuiu consideravelmente a perda de massa dos aerogéis, enquanto a adição do MCC não mostra efeito significativo (Figura 3.13a). Todas as amostras gelatinizadas a 90°C se desintegraram parcialmente alguns minutos após sua imersão em água. Por esse motivo, nos testes de absorção de água consideramos apenas os aerogéis gelatinizados a 110°C para o teste de absorção de água. Em geral, as amostras exibiram altas taxas de intumescimento, alcançando o equilíbrio em menos de 1 h (Figura 3.13b). Além disso, a capacidade de absorção diminuiu com o aumento da concentração de amido, o que está de acordo com os maiores valores de densidade e menores porosidades dos respectivos aerogéis (Tabela 3.6).

Figura 3.13 – Comportamento dos aerogéis de amido/MCC em meio aquoso: (a) perda de massa, (b) capacidade de absorção de água e (c) avaliação da integridade do aerogel após imersão em água por 7 dias para amostras processadas a 110 ° C.

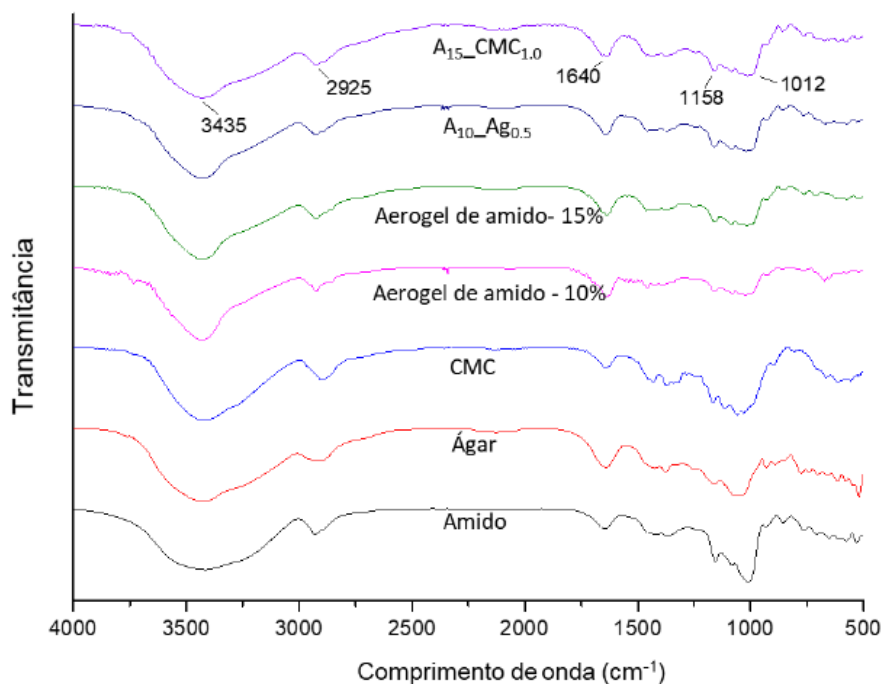


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.4 Interação química entre os biopolímeros

Os espectros de FTIR foram bastante semelhantes para todas as amostras de aerogel (amido puro, híbrido e compósito), independentemente da temperatura de gelatinização. Para exemplificar, a Figura 3.14 mostra os espectros de FTIR dos aerogéis de amido puro (10 e 15%), de A<sub>10</sub>\_Ag<sub>0,5</sub> e de A<sub>15</sub>\_MCC<sub>1,0</sub>, processados a 110°C, juntamente com os biopolímeros puros (amido, ágar e MCC). Em comparação com os espectros dos biopolímeros puros, foram observados desvios de banda com comprimentos de onda ligeiramente mais baixos na região de *fingerprint* (1.640-1.012 cm<sup>-1</sup>) para amostras de aerogel. Isso ocorre devido à interação intra e intermolecular através dos grupos hidroxila e/ou amina, indicando boa miscibilidade entre biopolímeros amido/ágar e amido/MCC (JUMAIDIN et al., 2016b).

Figura 3.14 –Espectros de FTIR de amostras de aerogéis e dos biopolímeros puros.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outras bandas foram identificadas nos espectros das amostras e são descritas a seguir: bandas grandes em torno de 3.500 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de deformação axial de grupos hidroxila livres, inter e intramoleculares (WU et al., 2009). Além disso, a água absorve fortemente na região IR e no espectro geralmente aparece como uma banda forte e ampla perto deste valor (VASANTHA KUMAR; A SAJEEV KUMAR; KUMAR, 2018). Assim, o pico observado a 3.435 cm<sup>-1</sup>, comum a todas as amostras, corresponde à água adsorvida no material.

O pico a  $2.925\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial dos grupos alcano C-H ( $\text{CH}_2$  e/ou  $\text{CH}_3$ ) (JUMAIDIN et al., 2016b; SHAMSURI; ABDULLAH; DAIK, 2012). O pico que aparece em  $1.640\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à água fortemente ligada ao biopolímero. No entanto, no caso do ágar, esse pico também pode ocorrer devido ao estiramento da ligação peptídica conjugada formada pelos grupos amina (N-H) e cetona (C-O) (WU et al., 2009). Os picos entre 1.450 e 1.350 estão relacionados à ligação O-H e à dobra  $\text{CH}_3$  (PRACHAYAWARAKORN et al., 2012). As bandas que aparecem entre 1.158 e  $1.012\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade variável entre as amostras, estão associadas ao estiramento das ligações C-O de glicose anidro, presentes no amido e MCC, e galactose anidro, presentes em ágar (SHAMSURI; ABDULLAH; DAIK, 2012; WU et al., 2009).

### 3.4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, aerogéis de amido puro, híbridos de amido/ágar e amido/MCC foram obtidos. A concentração de biopolímeros e a temperatura de gelatinização do amido foram fatores cruciais para modular as propriedades mecânicas e de textura dos aerogéis. Quando a temperatura de gelatinização foi aumentada de 90 para  $110^\circ\text{C}$ , melhores propriedades de textura e mecânicas puderam ser obtidas, tanto para os aerogéis híbridos quanto para os compósitos. A adição de MCC à matriz de amido promoveu altos valores de área superficial específica (de  $524\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), enquanto a adição de ágar melhorou a estabilidade das amostras em meio aquoso. As imagens de MEV e análise de FTIR confirmaram boa dispersão e compatibilidade entre matriz de amido e biopolímeros. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a partir da técnica de *blending* aerogéis a base de amido com propriedades mecânicas e de textura melhoradas em relação aos aerogéis de amido puro podem ser obtidos pela simples mistura dos biopolímeros na etapa de formação do hidrogel. O desenvolvimento de estratégias que ampliam a utilização do amido e valorizam essa matéria-prima de baixo custo e abundante é de grande interesse. Aerogéis à base de amido com alta área superficial e boa estabilidade mecânica têm potencial para ser aplicado, por exemplo, como matriz transportadora de compostos ativos e pigmentos, suporte para enzimas, embalagens de alimentos, entre outros.

## 4 GELIFICAÇÃO DO AMIDO INDUZIDA POR SOLVENTES E SÍNTESE DE AEROGÉIS

Este capítulo aborda o desenvolvimento de uma nova rota para obtenção de aerogéis de amido, através da gelificação induzida por solventes. A pesquisa foi elaborada e desenvolvida durante o período de doutorado sanduíche, de abril à outubro de 2017, na Universidade de Tecnologia de Hamburgo-Harburg (TUHH), Alemanha, sob a supervisão da Prof. Irina Smirnova e co-supervisão do Prof. Pavel Gurikov. A bolsa de estudos foi financiada pelo programa PDSE/CAPES.

### 4.1 INTRODUÇÃO

Os géis de amido são formados predominantemente em meio aquoso sob gelificação térmica, através dos chamados processos de gelatinização e retrogradação. Dependendo do teor de amilose, são necessárias temperaturas de gelatinização de até 120°C para atingir se uma ruptura satisfatória dos grânulos de amido (por exemplo, amidos com alto teor de amilose) (CHEN et al., 2017). É de grande interesse para a tecnologia de aerogel eliminar o meio aquoso na etapa de gelificação e ser capaz de realizar a gelificação nos solventes que são miscíveis com sc-CO<sub>2</sub>. Isso permitiria excluir etapa a troca de solventes, a qual é uma das mais longas no processamento dos aerogéis baseados em amido. Curiosamente, solventes não aquosos com capacidade de formar ligações de hidrogênio podem ser aplicados para a gelificação de amido (McGRANE, et al., 2004).

O dimetil sulfóxido (DMSO), um solvente aprótico altamente dipolar, é conhecido por sua excelente capacidade de dissolução dos grânulos de amido em condições brandas de temperatura (~80°C). Transições de fase em misturas de amido/DMSO, de líquidos para géis, podem ser obtidas pela adição de um segundo solvente que atua reduzindo as interações amido-DMSO e promovendo a reticulação entre as cadeias poliméricas (MCGRANE et al., 2004).

Sabe-se que a amilose solubilizada em DMSO assume uma conformação helicoidal compacta, mas a adição de água (10-50%, m/m) neste sistema é capaz de induzir transições conformacionais nas moléculas do amido e promover a formação estruturas com propriedades de gel (CHEETHAM; TAO, 1998; HAN; LIM, 2004; PTASZEK et al., 2017). No entanto, a maioria das pesquisas envolvendo o uso de água está focada na solubilização do amido e nas propriedades conformacionais da amilose/amilopectina nos sistemas amido/DMSO, mais do

que na formação do gel propriamente dito e sua reologia. Além disso, estudos envolvendo solventes orgânicos na formação do gel a partir da mistura amido/DMSO ainda são escassos. Conseqüentemente, uma ampla oportunidade ainda está em aberto para investigar o mecanismo de gelificação do amido em misturas de solventes, elucidando suas propriedades reológicas e as características do aerogel resultante, nunca relatadas na literatura.

Na área da ciência de polímeros, os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP, do inglês *Hansen Solubility Parameters*) são uma ferramenta amplamente utilizada para prever a solubilidade do polímero em um determinado solvente. Mais recentemente, estes parâmetros têm sido empregados com sucesso para prever a formação de organogéis (BONNET et al., 2015; GAO; WU; ROGERS, 2012; TONG et al., 2014) Nesta abordagem, três tipos principais de interação entre moléculas são levados em consideração: interações dispersivas (d), interações dipolo-dipolo (p) e ligações de hidrogênio (h). A soma de todos os parâmetros individuais fornece o parâmetro de solubilidade total ( $\delta_t$ ), ou o chamado parâmetro de solubilidade de Hildebrand:  $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$  (Hansen, 2012). Para prever a solubilidade, o HSP do solvente e o polímero são comparados. Basicamente, quanto menor a distância entre os dois pontos no gráfico 3D de Hansen, maior a probabilidade de haver miscibilidade entre o polímero e o solvente (RAYNAL; BOUTEILLER, 2011).

Raynal e Bouteiller (2011) aplicaram pela primeira vez o HSP para correlacionar os parâmetros do solvente com a capacidade de formação de gel de vários agentes gelificantes de baixo peso molecular (LMWG, do inglês *low molecular weight gelators*). Eles demonstraram que, enquanto a dissolução molecular requer um solvente que possa competir eficientemente com as interações intermoleculares do gelificante, a gelificação depende do estabelecimento dessa interação. Com base nisso, duas regiões (esferas de dissolução e de gelificação) podem ser identificadas no gráfico 3D de Hansen. A comparação dos parâmetros individuais de solubilidade também revelou quais tipos de interação (dispersiva, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio) estavam envolvidas nos processos de dissolução e de gelificação.

Com base no exposto, esta segunda parte da pesquisa teve como objetivo investigar a formação do gel de amido induzida por solventes, nomeados aqui como aditivos, em soluções de amido/DMSO. Os aditivos foram escolhidos com base na capacidade de formar pontes de hidrogênio e possivelmente atuar como agentes de ligação entre as cadeias poliméricas. Foram investigados os efeitos do tipo de aditivo, concentração de amido e razão mássica de aditivo:DMSO no perfil de gelificação do amido. A influência dos aditivos na formação do gel foi avaliada sob a ótica dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Através da avaliação visual

e medidas reológicas alguns géis foram selecionados para a etapa subsequente de síntese de aerogéis e caracterização dos mesmos. Por fim, a nova abordagem para a síntese de aerogéis à base de amido é discutida.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 Reagentes

Amido de milho nativo Hylon® VII, gentilmente doado pela Ingredion (São Paulo, Brasil) foi o polissacarídeo utilizado nos estudos de gelificação induzida por solventes e formação dos aerogéis. Dimetil sulfóxido (DMSO), adquirido da Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Alemanha), foi utilizado na dissolução dos grânulos de amido. Os seguintes solventes (ou aditivos) foram testados para induzir a gelificação nas misturas amido/DMSO: propilenoglicol, fornecido pela Sigma Aldrich (Karlsruhe, Alemanha); glicerol, adquirido da Merk (Hohenbrunn, Alemanha); sulfolano, obtido da Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemanha); e 2-dimetil etanolamina, obtido da Fluka Analytical (Munique, Alemanha). Etanol (99,8% de pureza), adquirido da Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Alemanha) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), fornecido pela AGA Gas GmbH (Hamburgo, Alemanha), foram utilizados nas etapas de troca do solvente e secagem supercrítica, respectivamente. Água deionizada foi utilizada em todos os experimentos.

### 4.2.2 Gelificação do amido induzida por solventes

#### 4.2.2.1 *Preparo da solução estoque de amido/DMSO*

Soluções estoque de amido/DMSO foram preparadas com base na metodologia de Han e Lim (2004) e testes preliminares (vide Apêndice D). Resumidamente, o amido (30-35%, m/m) foi disperso em DMSO e a mistura aquecida a 80°C durante 30 min sob agitação magnética. A dissolução dos grânulos foi monitorada por microscopia óptica (VWR® Compound Laboratory Microscopes, Leuven, Bélgica). A solução estoque foi deixada em condições ambiente para estabilizar a temperatura antes do uso.



#### 4.2.2.2 *Preparo das amostras*

Para investigar o perfil de gelificação, amostras foram preparadas com diferentes concentrações de amido (3%, 5%, 7,5%, 10% e 15%, m/m) e razões mássicas de aditivo:DMSO (20:80; 30:70; 50:50; 70:30 e 80:20). Para as amostras com 15% de amido, razões mássicas de aditivo:DMSO utilizadas foram 20:80; 30:70; 50:50. Isto porque para produzir amostras com maiores proporções de solvente a solução estoque deveria ser preparada com pelo menos 40% de amido. Contudo, acima desta concentração a viscosidade mistura amido/DMSO aumenta consideravelmente e impede a obtenção de amostras homogêneas.

As amostras foram preparadas da seguinte forma: a solução estoque de amido/DMSO foi adicionada de DMSO puro e aditivo nas respectivas quantidades para se atingir as concentrações desejadas e a mistura homogeneizada por 5 min à temperatura ambiente utilizando agitação magnética. Depois, a solução obtida foi vertida em tubos de vidro e estes deixados em repouso à temperatura ambiente durante 24 h para promover formação do gel.

#### 4.2.2.3 *Avaliação qualitativa das amostras*

Após o período de repouso, os frascos foram invertidos e as amostras classificadas quanto ao seu comportamento de escoamento como: líquido (escoamento fluido), líquido espesso (escoamento lento) e gel (não escoaram). Eventualmente, amostras com características semelhantes a gel também foram indicadas como géis fortes. Para fazer esta nova classificação, as amostras com aparência de gel foram preparadas novamente, como descrito na seção 4.2.2.2, mas a solução obtida foi vertida em moldes cilíndricos (diâmetro = 1,20 cm, comprimento = 2,5 cm) em vez de frascos, para formar monólitos. (diâmetro = 1,20 cm, comprimento = 2,5 cm). Após o período de formação do gel, os monólitos foram removidos dos moldes e colocados em uma superfície de vidro. Amostras que puderam preservar sua forma monolítica foram consideradas como géis fortes.

#### 4.2.2.4 *Medidas reológicas*

As propriedades viscoelásticas dos géis de amido foram estudadas por medidas oscilatórias usando um reômetro Kinexus pro+, Malvern Instruments (Malvern, Reino Unido). As propriedades reológicas das amostras de gel foram analisadas usando uma geometria de

cone-placa de 20 mm de diâmetro e ângulo de 0,5°. Análises isotérmicas foram realizadas por 2 h à 20°C com frequência fixa de 1 Hz, deformação constante de 0,5% e gap de 0,8 mm. Os testes foram realizados em duplicata e os resultados apresentados como média  $\pm$  desvio padrão.

#### 4.2.2.5 *Parâmetros de solubilidade de Hansen*

Os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes  $\delta_m$  (Equação 4.1) foram relacionados às frações volumétricas  $V$  e ao parâmetro de solubilidade total correspondente de cada solvente ( $\delta_{t,n}$ ), obtido da literatura (Tabela C1 do Apêndice C) (HANSEN, 2012). O HSP ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  e  $\delta_h$ ) das misturas foram estimados usando as Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4:

$$\delta_m = \sum V_n \delta_{t,n} \quad (4.1)$$

$$\delta_{m,d} = \sum V_n \delta_{d,n} \quad (4.2)$$

$$\delta_{m,p} = \sum V_n \delta_{p,n} \quad (4.3)$$

$$\delta_{m,h} = \sum V_n \delta_{h,n} \quad (4.4)$$

### 4.2.3 **Síntese dos aerogéis**

Os géis na forma de monólitos foram preparados conforme descrito nas seções 4.2.2.2 e 4.2.2.3. Em seguida, os monólitos foram submetidos à etapa de troca do solvente com etanol para remoção dos aditivos, os quais não apresentam solubilidade em CO<sub>2</sub> supercrítico. Os monólitos foram imersos duas vezes em etanol puro à temperatura ambiente utilizando-se duas abordagens: (1) 8 h de imersão na primeira etapa e seguido de mais 16 h de imersão na segunda etapa (total de 24 h) ou (2) 24 h de imersão em cada etapa (total de 48 h).

A troca de solvente foi concluída quando a densidade da solução apresentou um valor próximo à densidade do etanol puro (0,789 g.cm<sup>-3</sup>), o qual foi monitorado usando um densímetro (DMA 4500, Anton Paar, Áustria) (SUBRAHMANYAM et al., 2015). A primeira abordagem de troca do solvente considerou o tempo mínimo necessário para estabilização da densidade da solução. A segunda abordagem levou em conta possíveis limites de detecção no

equipamento e por essa razão os monólitos foram deixados em contato com a solução etanólica por um período de tempo maior.

Após a troca de solvente, os monólitos foram secos sob condições supercríticas utilizando-se o equipamento previamente descrito por Selmer et al., (2015). Resumidamente, os monólitos foram acondicionados em papéis de filtro e colocados na autoclave (250 mL). Uma quantidade de 20 mL de etanol foi adicionada na autoclave para evitar a evaporação do solvente da superfície dos géis e sua contração antes da exposição ao CO<sub>2</sub>. Em seguida, a autoclave foi aquecida a 50°C e o CO<sub>2</sub> foi bombeado até atingir a pressão de 12 MPa. A válvula de micrométrica de saída foi ajustada para um fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> de 40 g.min<sup>-1</sup>. A extração foi conduzida por 3 h. Após esse período, o sistema foi despressurizado na mesma vazão de CO<sub>2</sub>, entre de 30-40 min (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011).

#### **4.2.4 Caracterização dos aerogéis**

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo seu peso e volume com precisões de  $\pm 0,0001$  e  $0,005$  mm, respectivamente. A área superficial específica e o volume de poros foram determinados pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (Nova 4000e - Quantachrome GmbH e Co. KG, Odelzhausen, Alemanha). Antes das medições, as amostras foram degaseificadas a 40°C sob vácuo durante 24 h. A morfologia interna dos aerogéis foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Leo 1530, Zeiss) utilizando uma voltagem de 5 keV. Com o intuito de verificar possíveis resíduos de solventes, as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no espectrômetro TGA-IR Bruker Tensor (Alemanha). A transmitância foi analisada na faixa de 400-4500 cm<sup>-1</sup> com 20-30 varreduras.

### **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

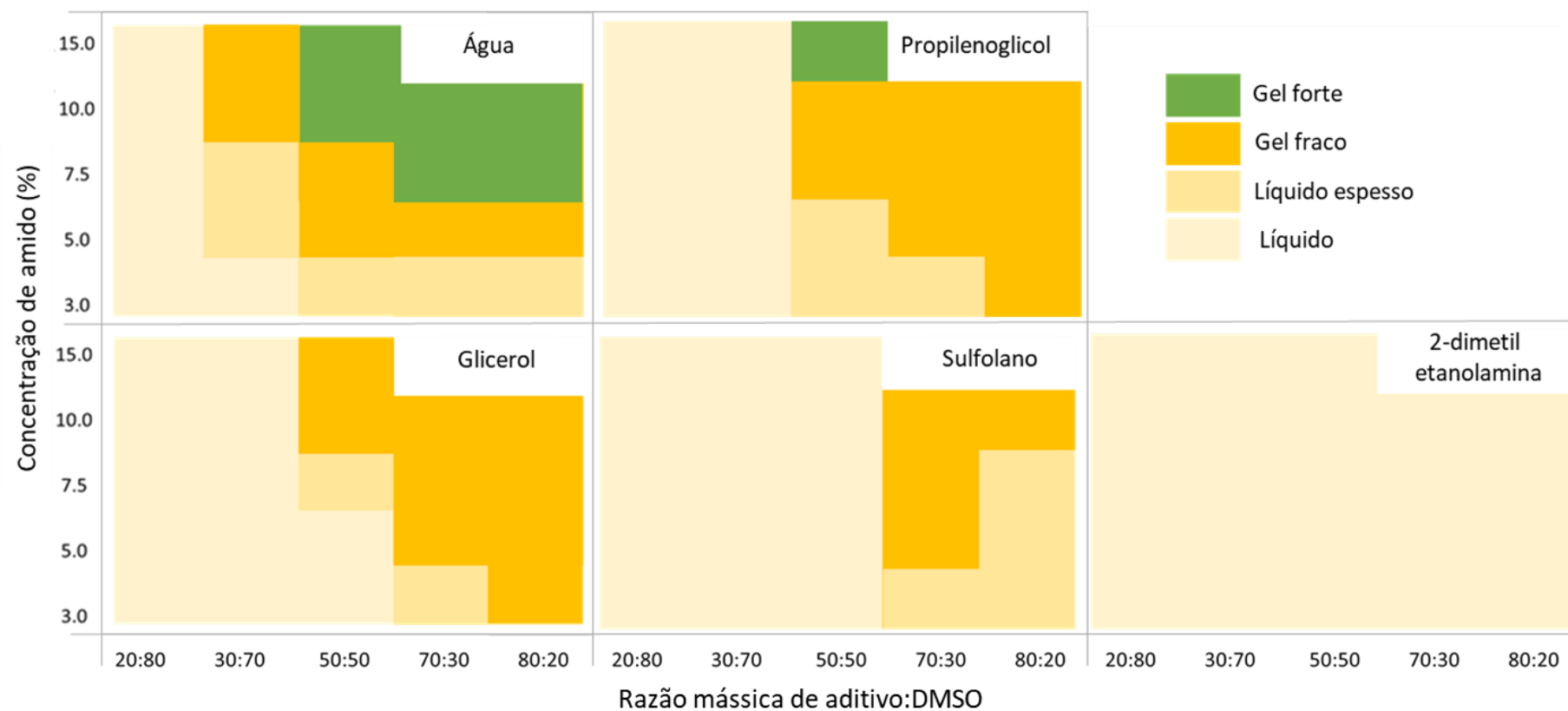
#### **4.3.1 Estudo sistemático da gelificação de amido induzida por solventes**

##### *4.3.1.1 Aparência visual das amostras e classificação qualitativa*

Os diagramas de fase qualitativos e a aparência visual das amostras são mostrados na Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Pelas figuras observa-se que, em geral, quanto maior foi a

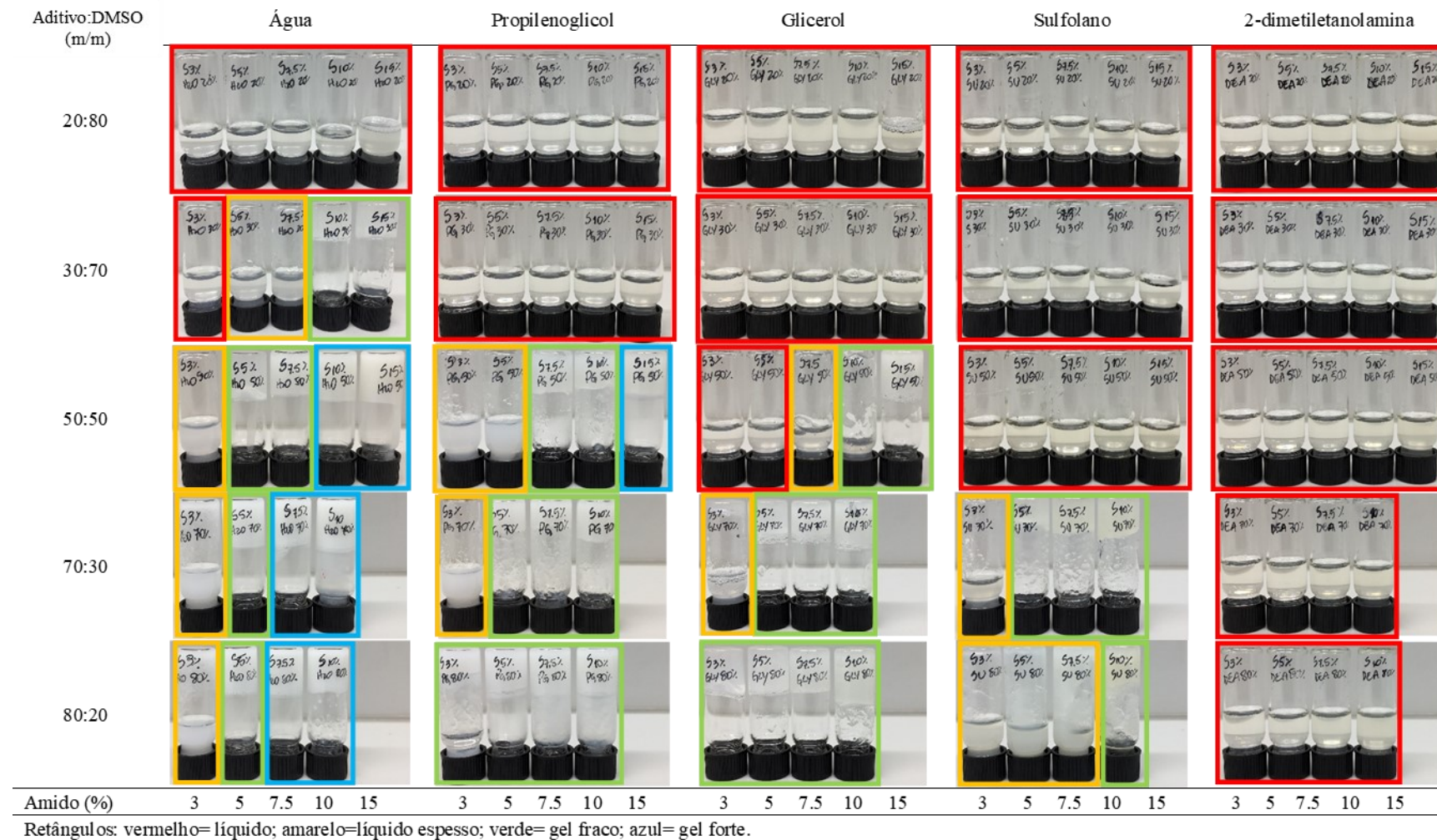
concentração de amido e o conteúdo solvente, mais as soluções foram convertidas em um gel. Como esperado, o tipo de solvente teve grande influência nessa resposta. Dentre todos os solventes testados neste estudo, a água forneceu a maior capacidade de induzir a formação de géis fortes, com 6 amostras no total, conforme indicado na Figura 4.1. O propilenoglicol também foi capaz de induzir a formação de gel forte, mas apenas na concentração de amido e razão mássica de solvente:DMSO de 15% e 50:50, respectivamente. O glicerol e o sulfolano proporcionaram amostras com aspecto de gel, que ao toque eram muito pegajosas e quebradiças, respectivamente. Todas as amostras contendo 2-dimetil etanolamina como solvente resultaram em aparência líquida. A partir desses resultados, amostras foram selecionadas para posterior investigação por medidas reológicas e produção dos monólitos de aerogéis.

Figura 4.1 – Diagramas qualitativos das amostras com diferentes concentrações de amido e razão mássica de aditivo:DMSO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.2 – Aspecto visual das amostras preparadas com diferentes concentrações de amido, tipo de aditivo e razão mássica de aditivo:DMSO.

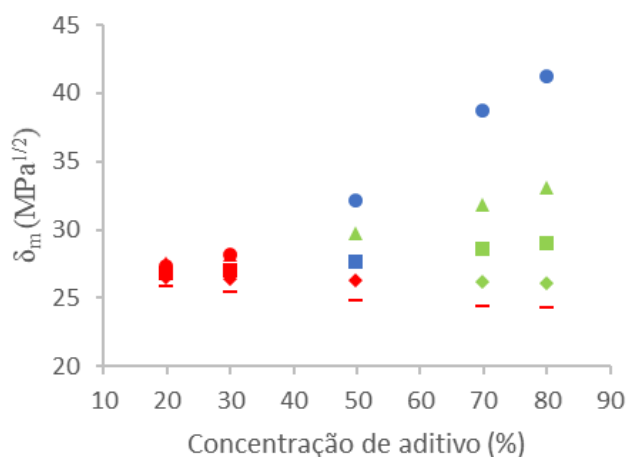


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.1.2 Gelificação do amido e correlação com os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP)

A Figura 4.3 mostra os parâmetros de solubilidade da mistura ( $\delta_m$ ) obtidos para as diferentes proporções de aditivo:DMSO. Os valores de  $\delta_m$  de todas as misturas estão apresentados na Tabela C2 do Apêndice C. Em geral, observa-se que conforme os valores de  $\delta_m$  aumentaram mais as amostras apresentaram tendência a formar estruturas com aparência de gel, indicando que houve uma redução nas interações amido-DMSO e aumento nas interações polímero-polímero. Apenas dois solventes foram capazes de induzir a formação de géis fortes, nomeadamente, a água e o propileno glicol.

Figura 4.3 – Parâmetros de solubilidade da mistura ( $\delta_m$ ) de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) versus a concentração de aditivo (20, 30, 50, 70 e 80%). O comportamento de gelificação das amostras é representada por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; verde = semelhante a gel; azul = gel forte.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A grande capacidade da água na formação de géis fortes pode ser um reflexo do seu pequeno tamanho molecular e polimorfismo estrutural, conferindo uma maior habilidade em formar ligações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas em relação aos outros solventes (MALLAMACE, 2009; MCGRANE et al., 2004). O glicerol apresentou maiores valores de  $\delta_m$  em relação ao propilenoglicol, mas apenas este último foi capaz de formar um gel forte (15% de amido, 50:50 propilenoglicol:DMSO). McGrane et al. (2004) demonstraram previamente que o número de grupos hidroxila bem como sua posição na cadeira carbônica de

diversos álcoois di e tri-hídricos (1,2-etanediol, glicerol, 1,3-propanediol, 2-metil-1,3-propanediol e 1,4-butanediol) tem grande influência na gelificação do amido (10%, m/m) solubilizado em DMSO. Segundo os autores, há duas possíveis explicações para o comportamento observado nas amostras contendo glicerol: ou o grupo  $\text{CH}_2\text{-OH}$  residual do solvente não é capaz de se ligar à uma terceira molécula de amilose devido à restrição estérica; ou todos os três grupos hidroxila formam mais ligações intramoleculares do que intermoleculares com a amilose e, conseqüentemente, um alinhamento irregular das cadeias poliméricas impediria a formação de uma amostra com aparência de gel forte.

O  $\delta_m$  para misturas binárias de DMSO com sulfolano e 2-dimetil etanolamina está entre 24,3-26,6  $\text{MPa}^{1/2}$  (Tabela C2 do Apêndice C). Ao melhor de nosso conhecimento existe apenas uma estimativa aproximada dos parâmetros de solubilidade total para o amido, que é de 24  $\text{MPa}^{1/2}$  (Feller, 2014). Nenhuma estimativa foi encontrada para os parâmetros individuais de solubilidade de Hansen ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  e  $\delta_h$ ). A regra geral de solubilidade identifica que “semelhante dissolve semelhante”, ou seja, quanto mais próximos são os valores de HSP entre o polímero e o solvente, maior é a tendência do primeiro se dissolver no segundo. Assim, assumindo um valor similar ao reportado na literatura para o amido utilizado neste estudo (amido de milho com 70% de amilose), isso explicaria o fato de que o biopolímero permanece solubilizado em todas as razões mássicas de 2-dimetil etanolamina:DMSO, apesar da capacidade desse aditivo formar ligações de hidrogênio. Em contraste, altas razões mássicas de sulfolano (70:30 e 80:20, sulfolano:DMSO) forneceram amostras com aparência de gel. Sabe-se que compostos químicos com valores de  $\delta_d$  próximo a 18 geralmente apresentam-se em estado sólido em condições ambientes (20-25°C), que é o caso do sulfano (Tabela C1, do Apêndice C) (HANSEN, 2012). Deste modo, o aspecto visual das referidas amostras estaria mais associado às propriedades físico-químicas aditivas do que a um processo de gelificação propriamente dito.

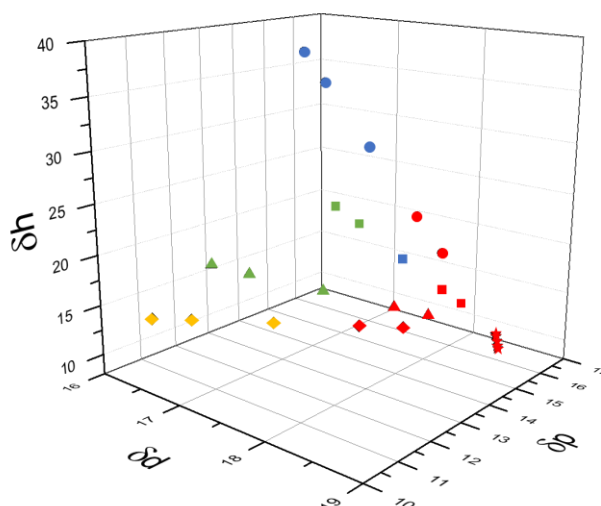
Para entender melhor o papel de cada tipo de interação na formação de gel, os parâmetros individuais de solubilidade ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ), obtidos para todas as proporções de aditivo:DMSO, foram plotados em um gráfico 3D (Figura 4.4). Pode-se observar que os pontos vermelhos estão agrupados em uma região de baixo valores de  $\delta_h$  e altos valores de  $\delta_d$  e  $\delta_p$ , refletindo o papel das interações de hidrogênio na formação de estruturas com aspecto de gel (pontos verdes e azuis). A Figura 4.5 mostra que o aumento da concentração de amido também tem uma influência positiva na formação do gel.

Apesar de que não foi possível identificar uma esfera de gelificação como é obtida para componentes como os LMWG, os resultados obtidos indicam que os HSP podem ser utilizados



como uma ferramenta para prever a formação do gel induzida por solventes em misturas amido:DMSO. No entanto, se faz necessários novos estudos utilizando-se outros solventes que apresentam altos valores de  $\delta_m$  e  $\delta_h$  para se construir um modelo robusto na predição da gelificação do amido, considerando também a influência da concentração do biopolímero. Estes resultados abrem possibilidades para, por exemplo, o desenvolvimento de novos materiais baseados em amido.

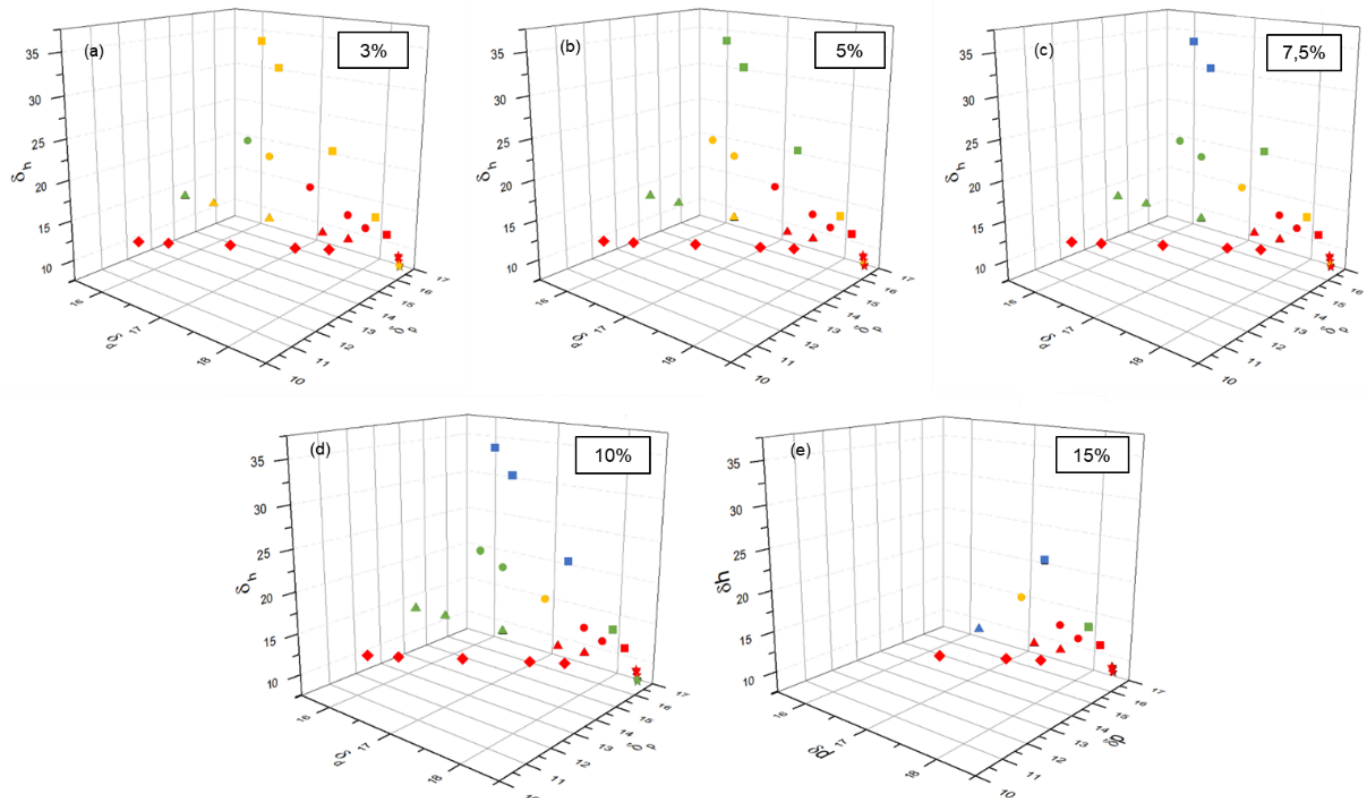
Figura 4.4 – Parâmetros individuais de solubilidade plotados em espaço Hansen tridimensional para misturas binárias de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) em diferentes proporções de aditivo:DMSO (20:80, 30:70, 50:50, 70:30 e 80:20). O comportamento de gelificação das amostras é representado por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; laranja = líquido grosso; verde = semelhante a gel; azul = gel forte.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar de que não foi possível identificar uma esfera de gelificação como é obtida para componentes como os LMWG, os resultados obtidos indicam que os HSP podem ser utilizados como uma ferramenta para prever a formação do gel induzida por solventes em misturas amido:DMSO. No entanto, se faz necessários novos estudos utilizando-se outros solventes que apresentam altos valores de  $\delta_m$  e  $\delta_h$  para se construir um modelo robusto na predição da gelificação do amido, considerando também a influência da concentração do biopolímero. Estes resultados abrem possibilidades para, por exemplo, o desenvolvimento de novos materiais baseados em amido.

Figura 4.5 – Parâmetros de solubilidade de Hansen plotados em 3D para misturas binárias de DMSO com água (■), propilenoglicol (▲), glicerol (●), sulfolano (★) ou 2-dimetil etanolamina (◆) e contendo diferentes concentrações de amido: (a) 3%, (b) 5%, (c) 7,5%, (d) 10% e (e) 15%. O comportamento de gelificação das amostras é representado por símbolos coloridos nos quais: vermelho = líquido; laranja = líquido grosso; verde = semelhante a gel; azul = gel forte.



Fonte: Elaborada pelo autor.

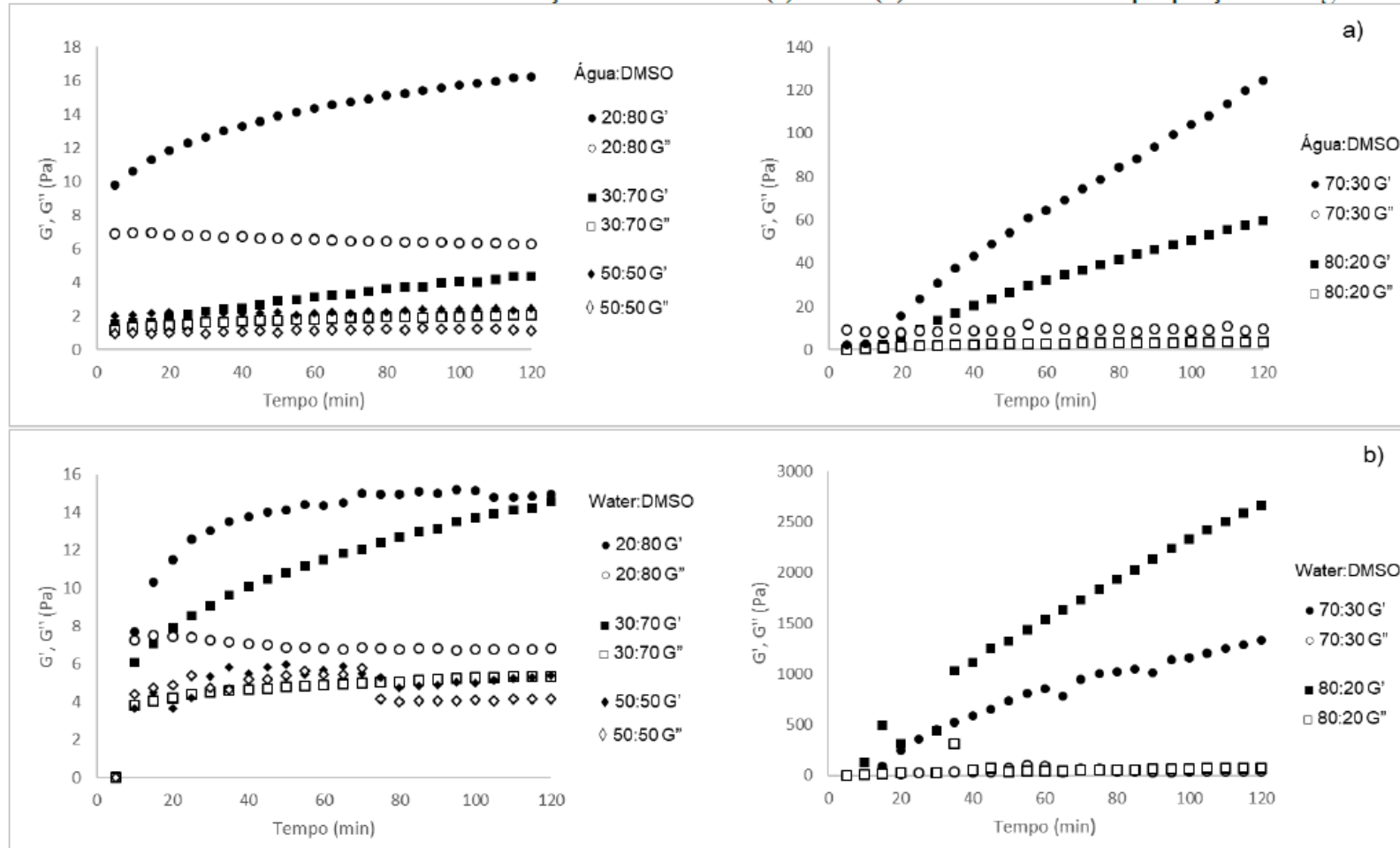
#### 4.3.1.3 Medidas reológicas

As medidas reológicas para amostras contendo diferentes concentrações de amido e proporções de água como solvente para indução da gelificação são apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7. As figuras representam a dependência de tempo com os módulos elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ , respectivamente). Não foram realizadas medidas reológicas para as amostras contendo 3% de amido, já que todas elas resultaram em líquido, independente da proporção de água. Em geral, as amostras exibiram um típico espectro mecânico de gel, com o módulo elástico ( $G'$ ) dominando o módulo viscoso ( $G''$ ) durante todo o tempo de reação (120 min). Basicamente, a força do gel aumentou com a concentração de amido e teor de água, que é caracterizada pelo aumento nos valores de  $G'$  e na distância entre  $G'$  e  $G''$ . Estes resultados corroboram com a avaliação visual das amostras mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2.

Sabe-se que a amilose solubilizada em DMSO assume uma conformação helicoidal compacta. No entanto, com o aumento do teor de água, as interações entre a amilose e o DMSO são reduzidas e a conformação do polímero muda gradualmente de helicoidal compacta, helicoidal estendida e depois para desordenada (CHEETHAM; TAO, 1998). Essas transições conformacionais expõem os grupos hidroxila e permitem interações inter e intramoleculares entre cadeias poliméricas através de ligações de hidrogênio (ANTONIOU et al., 2010a). Como resultado, a força do gel aumenta com o teor de água.

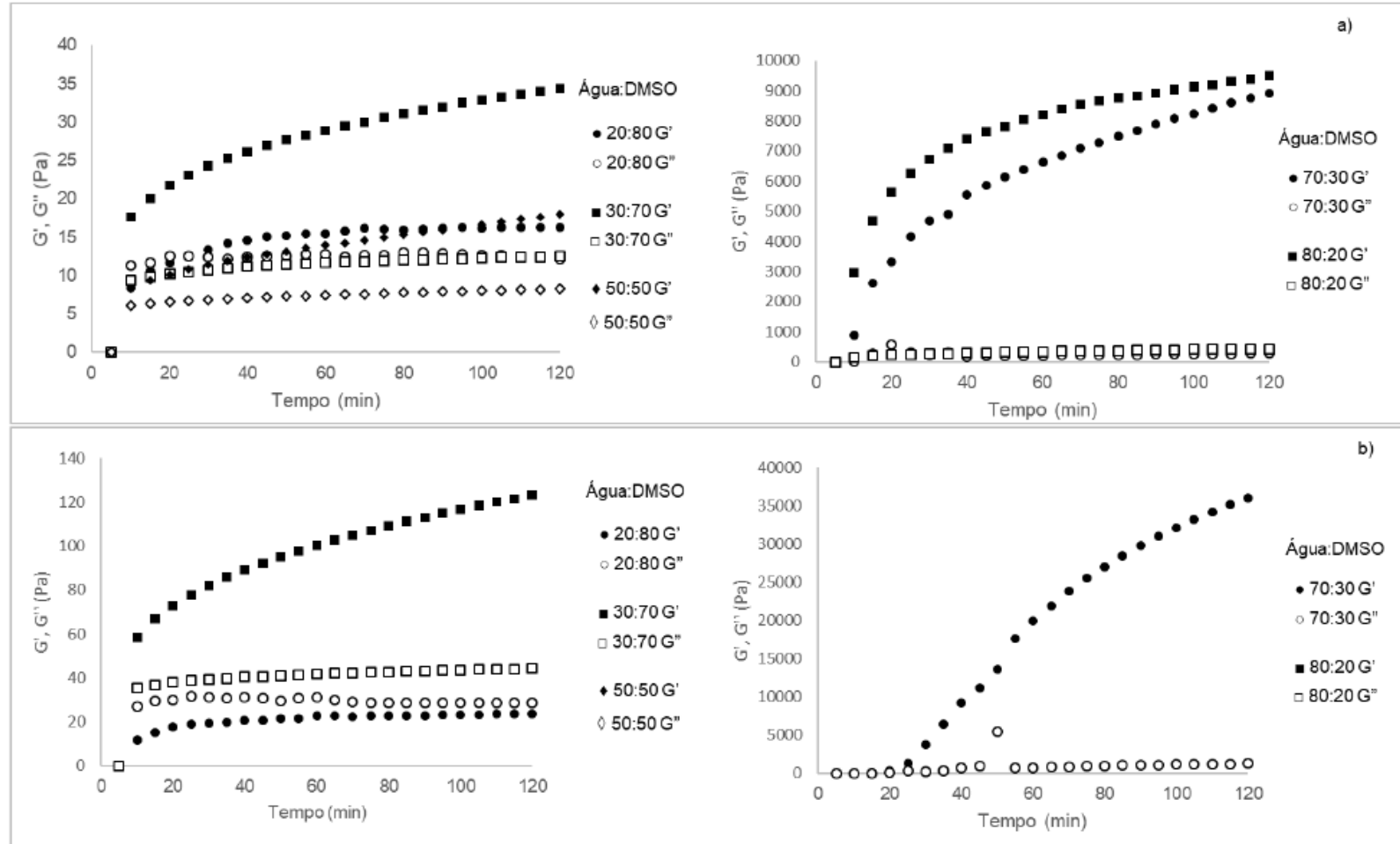
Os espectros mecânicos para a amostra preparada com 15% de amido e proporção de 50:50 propilenoglicol:DMSO são apresentados na Figura 4.8. Nesta figura,  $G'$  é menor que  $G''$  durante o período de análise (120 min). O processo de gelificação mais lento em relação à água pode estar associado à sua menor capacidade de induzir transições conformacionais na estrutura da amilose. Apesar disso, o propilenoglicol forneceu monólitos de gel com boa firmeza após o período de repouso, de 24 h.

Figura 4.6 – Perfil  $G'$  e  $G''$  de amostras com concentrações de amido de (a) 5% e (b) 7,5% e diferentes proporções de água:DMSO.



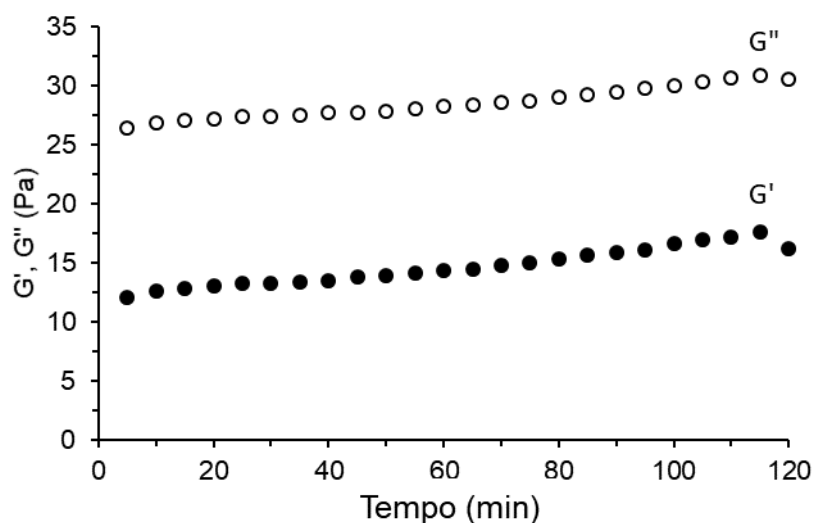
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.7 – Perfil  $G'$  e  $G''$  de amostras com concentrações de amido de (a) 10% e (b) 15% e diferentes proporções de água:DMSO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.8 – Perfil dos módulos de elasticidade  $G'$  (pontos pretos) e viscosidade  $G''$  (pontos brancos) da amostra contendo 15% de amido e proporção de 50:50 de propilenoglicol:DMSO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base na inspeção visual e nas medidas reológicas, sete amostras foram escolhidas para a produção dos aerogéis. Os monólitos de gel foram obtidos para amostras contendo amido nas concentrações de: 7,5% (70:30 e 80:20, água:DMSO), 10% (50:50, 70:30 e 80:20 água:DMSO) e 15% (50: 50, água:DMSO, além da amostra contendo 15% de amido e 50:50 propileno glicol:DMSO Estas amostras foram codificadas conforme mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Amostras selecionadas para produção de aerogéis.

Código da amostra	Concentração de amido	Aditivo	Razão mássica add:DMSO
A7.5_W70	7,5	Água	70:30
A7.5_W80	7,5	Água	80:20
A10_W50	10	Água	50:50
A10_W70	10	Água	70:30
A10_W80	10	Água	80:20
A15_W50	15	Água	50:50
A15_PG50	15	Propileno glicol	50:50

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3.2 Propriedades de textura do aerogel

A influência da concentração de amido e da razão de massa aditivo para DMSO nas propriedades texturais dos aerogéis foi investigada e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, para as abordagens 1 e 2 de troca de solvente, respectivamente. Nos aerogéis preparados com água, a densidade aparente aumentou com a concentração de amido, conforme

esperado. No entanto, o encolhimento volumétrico não mostrou correlação com a densidade aparente do aerogel e os valores foram estaticamente semelhantes, independentemente das condições de processamento. A área superficial específica variou de 78 a 154  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , mas nenhuma influência clara da concentração de amido e da razão de massa aditivo para DMSO é observada. Em média, podemos concluir que a gelificação induzida por solvente com água produziu aerogéis com área superficial específica de  $107 \pm 26 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ( $n = 12$ ) e volume de de poros de  $0,7 \pm 0,2 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  ( $n = 12$ ). Os resultados para a amostra S15\_PG50 gelificada com propilenoglicol também estão dentro deste intervalo.

Tabela 4.2 – Propriedades de textura das amostras submetidas à uma troca de solvente de 24 h.

<b>Amostra</b>	<b><math>\rho_{\text{ap}}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)</b>	<b>EV (%)</b>	<b><math>S_a</math> (<math>\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_p</math> (<math>\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R_p</math> (nm)</b>
A7.5_W70	0.097±0.007	22±4	132	0.679	6.864
A7.5_W80	0.099±0.002	26±1	144	0.789	8.499
A10_W50	0.125±0.002	22±2	102	0.555	8.697
A10_W70	0.138±0.003	26±1	102	0.690	6.937
A10_W80	0.127±0.001	28±5	92±7	0.580±0.100	9.630±5.480
A15_W50	0.203±0.011	23±1	107±5	0.650±0.08	7.740±1.240

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3 – Propriedades de textura das amostras submetidas à uma troca de solvente de 48 h.

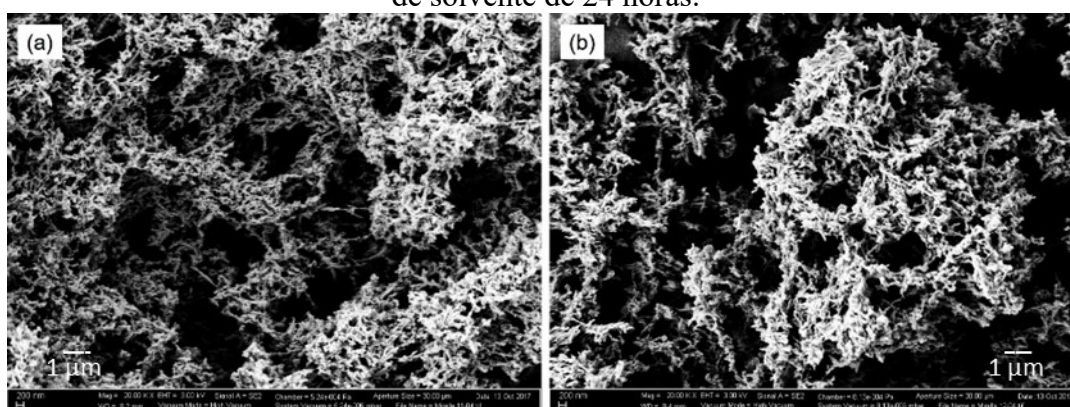
<b>Amostra</b>	<b><math>\rho_{\text{ap}}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)</b>	<b>EV (%)</b>	<b><math>S_a</math> (<math>\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_p</math> (<math>\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R_p</math> (nm)</b>
A7.5_W70	0.097±0.007	21±4	79±5	0.730±0.160	11.68±4.47
A7.5_W80	0.099±0.004	23±3	90	0.528	8.57
A10_W50	0.120±0.003	18±2	78	0.520	11.02
A10_W70	0.136±0.007	25±5	120	0.709	6.97
A10_W80	0.131±0.016	25±4	154	1.160	6.87
A15_W50	0.213±0.011	25±5	80±7	0.600±0.01	11.82±4.60

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.9 mostra imagens de MEV das amostras de aerogéis A7.5\_W70 e A7.5\_W80. A inspeção visual das imagens revela que os aerogéis apresentam uma estrutura semelhante a uma rede com tamanhos de poros não uniformes e nenhum sinal de grânulos remanescentes. A estrutura é essencialmente semelhante aos aerogéis de amido preparados

colando a 140°C, seguidos pela etapa de retrogradação a 6°C (BAUDRON et al., 2019). A área superficial específica dos aerogéis aqui relatados é comparável aos valores (60 - 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) relatados por Mehling et al. (2009), Marco et al. (2015), Ubeyitogullari e Ciftci (2016), De Marco e Reverchon (2017) e Goimil et al. (2017). Valores mais altos (183 - 254 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) foram relatados por Garcia-Gonzalez et al. (2013), Druel et al. (2017) e Baudron et al. (2019), todos produzidos por gelificação térmica em água acima de 100°C.

Figura 4.9 – Imagens de MEV das amostras (a) A7.5\_A70 e (b) S7.5\_A80 submetidas a troca de solvente de 24 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, as transições de fase de líquido para gel, em misturas de amido/DMSO, foram sistematicamente investigadas em função da concentração de amido, tipo de aditivo e razão mássica de aditivo:DMSO. Com base nas medições reológicas e do HSP, foi demonstrado que as ligações de hidrogênio e a concentração de amido desempenham um papel crucial na formação de gel. Os aerogéis obtidos apresentaram altas áreas superficiais e uma rede fibrilar bem conectada, indicando que o DMSO promoveu eficientemente a ruptura dos grânulos de amido. Trabalhos adicionais avaliando outros solventes com altos valores de parâmetros de solubilidade total ( $\delta_t$ ) ou interações de ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ) podem ser realizados com o objetivo de encontrar uma esfera de gelificação para amido no espaço 3-D Hansen. Isso poderia fornecer informações para prever a gelificação de amido em sistemas solventes miscíveis em sc-CO<sub>2</sub> e permitiria a secagem direta do gel.





## 5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aerogéis de amido com características similares às reportadas na literatura foram produzidos. A metodologia de síntese foi baseada na bibliografia disponível e adaptada às condições operacionais do LATESC. Esta metodologia também se mostrou adequada para a produção dos aerogéis a base de amido com adição de ágar e MCC.

Considerando as propriedades de textura, mecânicas e físico-químicas avaliadas, os aerogéis híbridos (amido/ágar) e compósitos (amido/MCC) apresentaram resultados significativamente diferentes que os aerogéis de amido puro. Estas diferenças podem ser consideradas positivas (melhorias) em função das possibilidades de aplicação destes materiais. Assim, estruturas nanoporosas mais estáveis foram obtidas com a adição do ágar e do MCC; o maior valor de área superficial ( $524 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) foi alcançado na mistura de 15% de amido e 1% de MCC com temperatura de gelatinização de  $110^\circ\text{C}$ , este valor é quase 3 vezes maior que o obtido com amido puro nas mesmas condições de síntese; a resistência mecânica dos materiais mistos foi melhorada, obtendo-se aerogéis menos quebradiços e mais resistentes à compressão.

A temperatura de gelatinização foi a variável que apresentou maior influência em todas as propriedades dos aerogéis produzidos. A influência da concentração dos biopolímeros adicionados (ágar e MCC) foi mais discreta ou, em alguns casos, não significativa.

Cinco solventes foram testados para estudar a gelificação do amido de milho solubilizado em DMSO (água, propilenoglicol, glicerol, sulfolano e 2-dimetil etanolamina). Dentre eles, a água teve a maior capacidade para induzir a formação de géis fortes, seguida pelo propilenoglicol.

As características dos géis formados foram associadas com os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP). Os solventes têm a capacidade promover ligações intra ou intermolecular com as cadeias de amilose, sendo que quando as ligações intermoleculares são favorecidas um gel é formado. Isto foi relacionado com o parâmetro de ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ), sendo que um maior valor deste parâmetro significaria uma melhor capacidade para formar gel.

Para produzir os aerogéis com géis formados mediante a gelificação induzida por solventes, uma nova metodologia de síntese foi aperfeiçoada. Não há presença dos solventes nos materiais finais. Finalmente, as características dos aerogéis produzidos por este método foram principalmente influenciadas pela variação na concentração de amido.

Os resultados obtidos nesta pesquisa sugerem a ampliação das áreas de aplicação dos aerogéis de amido obtidos, em função de suas melhores propriedades de textura e estrutura mecanicamente mais estável em relação aos aerogéis de amido puro. Além disso, a técnica de gelificação induzida por solventes abre oportunidades para, por exemplo, o desenvolvimento de novos materiais baseados em amido, funcionalização do amido com compostos pouco solúveis em água ou sensíveis à altas temperaturas, etc.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo contribuiu significativamente com o conhecimento científico e técnico na área de aerogéis a base de amido. As seguintes sugestões podem contribuir para estudos futuros:

- Avaliar as propriedades de isolamento térmico dos aerogéis obtidos neste estudo;
- Investigar as propriedades mecânicas dos aerogéis obtidos via gelificação induzida por solventes;
  - Investigar a influência de outros solventes orgânicos e razões de amilose/amilopectina no perfil de gelificação do amido em misturas amido:DMSO;
  - Síntese dos aerogéis produzidos neste trabalho em outros formatos como *beads* e micropartículas;
  - Testar possíveis aplicações para os aerogéis obtidos tais como, impregnação em meio supercrítico e liberação controlada de compostos ativos, funcionalização dos géis de amido via gelificação induzida por solventes, suporte para crescimento de células, etc.;
  - Estudo de *scale-up* de processo.

## REFERÊNCIAS

A. ARORA, K.; J. LESSER, A.; J. MCCARTHY, T. Compressive Behavior of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 38, p. 2055–2062, 1998.

ABHARI, N.; MADADLOU, A.; DINI, A. Structure of starch aerogel as affected by crosslinking and feasibility assessment of the aerogel for an anti-fungal volatile release. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 221, p. 147–152, 2017. a.

ABHARI, N.; MADADLOU, A.; DINI, A. Structure of starch aerogel as affected by crosslinking and feasibility assessment of the aerogel for an anti-fungal volatile release. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 221, p. 147–152, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.072>>

AEGERTER, M.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. **Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-1-4419-7589-8.pdf%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=3FXWzJF0lnAC&oi=fnd&pg=PA2&dq=Aerogels+Handbook&ots=MbUN5K6W9d&sig=5wg6moGTmfyVqBaD9YiAgvtub6I>>

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.

AHMADI, M.; MADADLOU, A.; SABOURY, A. A. Whey protein aerogel as blended with cellulose crystalline particles or loaded with fish oil. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 196, p. 1016–1022, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.031>>

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Campinas)**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015. a. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612015000200215&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612015000200215&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>

ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties , modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015. b.

ALEMÁN, J. V. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1351/pac200779101801%5Cnhttp://www.degruyter.com/view/j/pac.2007.79.issue-10/pac200779101801/pac200779101801.xml>>

ALNAIEF, M. et al. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 84, n. 3, p. 1011–1018, 2011. Disponível

em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861710010489>>

ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. In situ production of spherical aerogel microparticles. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 55, n. 3, p. 1118–1123, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.006>>

ALONSO-BUENAPOSADA, I. D. et al. Superhydrophobic and breathable resorcinol-formaldehyde Xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 471, n. April, p. 202–208, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.039>>

ANAS, M. et al. Thermodynamics of Adsorption of Carbon Dioxide on Various Aerogels. **Journal of CO2 Utilization**, [s. l.], v. 21, n. June, p. 82–88, 2017.

ANTONIOU, E. et al. Solvent effects on polysaccharide conformation. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 79, n. 2, p. 380–390, 2010. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.019>>

ANTONIOU, E. et al. Structure and dynamics of dextran in binary mixtures of a good and a bad solvent. **Colloid and Polymer Science**, [s. l.], v. 288, n. 12–13, p. 1301–1312, 2010. b.

ANTONYUK, S. et al. Influence of coating and wetting on the mechanical behaviour of highly porous cylindrical aerogel particles. **Powder Technology**, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591015003708>>

AREA, M. R. et al. Corn starch plasticized with isosorbide and filled with microcrystalline cellulose : Processing and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 206, n. July 2018, p. 726–733, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.055>>

ASTM, 2018. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. D 570 – 98.

ATHAMNEH, T. et al. Alginate and hybrid alginate-hyaluronic acid aerogel microspheres as potential carrier for pulmonary drug delivery. **Journal of Supercritical Fluids The**, [s. l.], v. 150, 2019.

ATWELL, W. A. et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal foods world.**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 306, 1988. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/AGR/IND89039937>>

AWAKAMI, N. K. et al. Preparation of Highly Porous Silica Aerogel Thin Film by Supercritical Drying. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 182–184, 2000.

AZEVEDO, H. S.; REIS, R. L. Encapsulation of  $\alpha$ -amylase into starch-based biomaterials: An enzymatic approach to tailor their degradation rate. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 3021–3030, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.039>>

BAKIERSKA, M. et al. Functional starch based carbon aerogels for energy

applications. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 98, p. 14–19, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.481>>

BAKIERSKA, M. et al. Multifunctional carbon aerogels derived by sol-gel process of natural polysaccharides of different botanical origin. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 11, 2017.

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

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch - Chemistry and Technology**. 3. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2009.

BENDAHOU, D. et al. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 65, p. 374–382, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014006992>>

BONNET, J. et al. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: Influence of gelator structure. **Soft Matter**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 2308–2312, 2015.

BUCHTOVA, N. et al. Mechanical properties of cellulose aerogels and cryogels. **Soft Matter**, [s. l.], v. 15, 2019.

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

BURATTO, R. T. et al. Impregnation of açai residue extracts in silica-aerogel. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 146, p. 120–127, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844618306168>>

CAI, J. et al. Cellulose-silica nanocomposite aerogels by in-situ formation of silica in cellulose gel. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 51, n. 9, p. 2076–2079, 2012.

CANTIN, M. et al. Silica aerogels used as Cherenkov radiators. **Nuclear Instruments and Methods**, [s. l.], v. 118, n. 1, p. 177–182, 1974.

CAO, Y. et al. Study of porous dielectrics as electret materials. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 58–62, 1998.

CHANG, X.; CHEN, D.; JIAO, X. Starch-derived carbon aerogels with high-performance for sorption of cationic dyes. **Polymer**, [s. l.], v. 51, n. 16, p. 3801–3807, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.018>>

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Amylose conformational transitions in binary DMSO/water mixtures. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 35, n. 3–4, p. 287–295, 1998.

CHEN, X. et al. Investigation of the high-amylose maize starch gelatinization behaviours in glycerol-water systems. **Journal of Cereal Science**, [s. l.], v. 77, 2017.

CHOI, I. et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and

anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 218, p. 122–128, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>>

COFFEY, D.; BELL, D.; HENDERSON, A. Cellulose and Cellulose Derivatives. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Eds.). **Food Polysaccharides and Their Applications**. 2. ed. [s.l.] : Taylor & Francis, 2006. p. 147–179.

CUCE, E. et al. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 34, p. 273–299, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.017>>

DAFE, A. et al. Investigation of pectin/starch hydrogel as a carrier for oral delivery of probiotic bacteria. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 97, p. 536–543, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016318177>>

DE MARCO, I. et al. Supercritical gel drying for the production of starch aerogels for delivery systems. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 43, p. 307–312, 2015.

DE MARCO, I.; REVERCHON, E. Starch aerogel loaded with poorly water-soluble vitamins through supercritical CO<sub>2</sub> adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 119, p. 221–230, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.024>>

DE MARCO, I.; RIEMMA, S.; IANNONE, R. Life cycle assessment of supercritical impregnation: Starch aerogel + A-tocopherol tablets. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 143, n. September 2018, p. 305–312, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.09.003>>

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.

DIAMOND, L. W.; AKINFIEV, N. N. Solubility of CO<sub>2</sub> in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamic modelling. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 208, n. 1–2, p. 265–290, 2003.

DIASCORN, N. et al. Polyurethane aerogels synthesis for thermal insulation - textural, thermal and mechanical properties. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 106, p. 76–84, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.012>>

DRISKO, G. L.; SANCHEZ, C. Hybridization in materials science - Evolution, current state, and future aspirations. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], n. 32, p. 5097–5105, 2012.

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.

DUNN, B. C. et al. Silica aerogel supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 278, n. 2, p. 233–238, 2005.

ECKHOFF, R. S.; WATSON, A. S. Chapter 9. Corn and Sorghum Starches. In: **Starch - Chemistry and Technology**. [s.l: s.n.]. p. 373–439.

FABRA, M. J. et al. Tailoring barrier properties of thermoplastic corn starch-based films (TPCS) by means of a multilayer design. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 483, p. 84–92, 2016.

FOREST, L.; GIBIAT, V.; WOIGNIER, T. Biot's theory of acoustic propagation in porous media applied to aerogels and alcogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 225, p. 287–292, 1998.

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.

GAO, J.; WU, S.; ROGERS, M. A. Harnessing Hansen solubility parameters to predict organogel formation. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 25, p. 12651–12658, 2012.

GAO, T.; JELLE, B. P.; GUSTAVSEN, A. Building Integration of Aerogel Glazings. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 145, n. 1877, p. 723–728, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.04.090>>

GARCÍA-GONZÁLEZ; 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. a.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. a. et al. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 66, p. 297–306, 2012. a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844612000757>>

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. a. et al. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 117, p. 797–806, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861714010571>>

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A. et al. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 88, n. 4, p. 1378–1386, 2012. b.

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. b.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. a.; SMIRNOVA, I. Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 79, p. 152–158, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844613000910>>



GARCÍA, A. M. et al. Monolithic mesoporous graphitic composites as super capacitors: From Starbons to Starenes®. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 1119–1127, 2018.

GERLACH, R. et al. Modified SiO<sub>2</sub> aerogels as acoustic impedance matching layers in ultrasonic devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 145, n. C, p. 227–232, 1992.

GHAFAR, A. et al. Mesoporous guar galactomannan based biocomposite aerogels through enzymatic crosslinking. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 94, p. 93–103, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.12.013>>

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular Solids**. [s.l.] : Cambridge University Press, 1997. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781139878326/type/book>>. Acesso em: 1 abr. 2020.

GLENN, G. M.; IRVING, D. W. Starch-Based Microcellular Foams. **American Association of Cereal Chemists**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 155–161, 1995.

GOIMIL, L. et al. Supercritical processing of starch aerogels and aerogel-loaded poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds for sustained release of ketoprofen for bone regeneration. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 18, p. 237–249, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.028>>

GOIMIL, L. et al. Supercritical processing of starch aerogels and aerogel-loaded poly (  $\epsilon$  -caprolactone ) scaffolds for sustained release of ketoprofen for bone. **Biochemical Pharmacology**, [s. l.], v. 18, p. 237–249, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.028>>

GONÇALVES, V. S. S. et al. Alginate-based hybrid aerogel microparticles for mucosal drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [s. l.], v. 107, p. 160–170, 2016.

GROULT, S.; BUDTOVA, T. Thermal conductivity/structure correlations in thermal super-insulating pectin aerogels. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 196, n. May, p. 73–81, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.026>>

GUILMINOT, E. et al. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 166, n. 1, p. 104–111, 2007.

GURIKOV, P. et al. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 5, p. 7812–7818, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14653K>>

GURIKOV, P. et al. 110th Anniversary: Solvent Exchange in the Processing of Biopolymer Aerogels: Current Status and Open Questions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 40, p. 18590–18600, 2019.

HAN, J.; LIM, S. Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI system. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 55, p. 265–272, 2004.

HANSEN, C. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition**. [s.l: s.n.].

HIRASHIMA, H.; KOJIMA, C.; IMAI, H. Application of alumina aerogels as catalysts. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 1–3, p. 843–846, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02436948>>

HORVAT, G. et al. Thermal properties of polysaccharide aerogels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], p. 1–8, 2016.

HU, E. et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 137, p. 1055–1065, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.194>>

HÜSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 37, n. 1/2, p. 22–45, 1998.

IZYDORCZYK, M. Understanding the Chemistry of Food Carbohydrates. **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, [s. l.], p. 1–65, 2005.

JACOBSON, M. R.; OBANNI, M.; BEMILLER, J. N. Retrogradation of starches from different botanical sources. **Cereal Chemistry**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 511–518, 1997.

JANE, J. lin. Structural Features of Starch Granules II. In: **Starch - Chemistry and Technology**. Third Edit ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2009. p. 193–236.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 315–321, 1995.

JUMAIDIN, R. et al. Characteristics of thermoplastic sugar palm Starch/Agar blend: Thermal, tensile, and physical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 89, p. 575–581, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.028>>

JUMAIDIN, R. et al. Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 97, p. 606–615, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.079>>

K. CARROLL, M.; ANDERSON, A. Aerogels as Platforms for Chemical Sensors. In: [s.l: s.n.]. p. 637–650.

KAW, A. **Mechanics of Composite Materials**. [s.l: s.n.]. v. 29

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.

KICKELBICK, G. **Introduction to hybrid materials. Hybrid materials**. [s.l.: s.n.].

KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **J. Phys. Chem.**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 52–64, 1932. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150331a003>>

KUTLUSOY, T. et al. Chitosan-co-Hyaluronic acid porous cryogels and their application in tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 103, p. 366–378, 2017.

LEVENTIS, N. et al. Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 9, p. 2790–2803, 2010.

LOVSKAYA, D. D.; LEBEDEV, A. E.; MENSHUTINA, N. V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 106, p. 115–121, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.011>>

LUO, Q. et al. Preparation and Characterization of High Amylose Corn Starch–Microcrystalline Cellulose Aerogel with High Absorption. **Materials**, [s. l.], v. 12, 2019.

MALEKI, H. et al. Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 236, p. 1–27, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>>

MALLAMACE, F. The liquid water polymorphism. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 106, p. 15097–15098, 2009.

MALLEPALLY, R. R. et al. Superabsorbent alginate aerogels. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 79, p. 202–208, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.024>>

MARCO, I. De et al. LCA of starch aerogels for biomedical applications. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 49, p. 319–324, 2016.

MARTINS, M. et al. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], 2015. a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844615300085>>

MARTINS, M. et al. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], 2015. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.010>>

MATIAS, T. et al. Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 480, p. 260–269, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.074>>

MAYER, S. T. et al. Organic aerogel microspheres and fabrication method therefor.

[s. l.], 1996.

MCGRANE, S. J. et al. The Role of Hydrogen Bonding in Amylose Gelation. **Starch/Stärke**, [s. l.], v. 56, p. 122–131, 2004.

MCHUGH, D. J. **A Guide to the Seaweed Industry**. [s.l: s.n.].

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.038>>

MIAO, Z. et al. Fabrication of 3D-networks of native starch and their application to produce porous inorganic oxide networks through a supercritical route. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 111, n. 1–3, p. 104–109, 2008.

MORRIS, V. J. Starch gelation and retrogradation. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], 1990.

MUKHOPADHYAY, M.; SANKARA RAO, B. Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 83, p. 1101–1109, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.030>>

MUN, S. et al. Influence of methylcellulose on attributes of  $\beta$ -carotene fortified starch-based filled hydrogels: Optical, rheological, structural, digestibility, and bioaccessibility properties. **Food Research International**, [s. l.], v. 87, p. 18–24, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996916302435>>

MUSTAPA, A. N. et al. Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 116, p. 251–263, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.002>>

NGUYEN, M. H.; DAO, L. H. Effects of processing variable on melamine–formaldehyde aerogel formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 225, p. 51–57, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398000088>>

PEKALA, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 3221–3227, 1989.

PEKALA, R. W. et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 225, p. 74–80, 1998.

PERRUT, M.; FRANÇAIS, E.; CHAMPIGNEULLES, M. F.-. Aerogel Drying. **State of the art book on Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 4, p. 129–134, 2004.

PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications.

**Chemical Reviews**, [s. l.], v. 102, n. 11, p. 4243–4265, 2002.

PRACHAYAWARAKORN, J. et al. Effect of Agar and Cotton Fiber on Properties of Thermoplastic Waxy Rice Starch Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 88–95, 2012.

PTASZEK, A. et al. The effect of structural properties on rheological behaviour of starches in binary dimethyl sulfoxide-water solutions. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 1–15, 2017.

QUIGNARD, F.; VALENTIN, R.; DI RENZO, F. Aerogel materials from marine polysaccharides. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1300, 2008.

QURAIISHI, S. et al. Novel non-cytotoxic alginate-lignin hybrid aerogels as scaffolds for tissue engineering. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 105, p. 1–8, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.026>>

RAFIEE, Z.; KESHAVARZ, V. Progress in Organic Coatings Synthesis and characterization of polyurethane / microcrystalline cellulose bionanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 86, p. 190–193, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.013>>

RANUM, P.; PEÑA-ROSAS, J. P.; GARCIA-CASAL, M. N. Global maize production, utilization, and consumption. **Annals of the New York Academy of Sciences**, [s. l.], v. 1312, n. 1, p. 105–112, 2014.

RAYNAL, M.; BOUTEILLER, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 47, p. 8271–8273, 2011.

REIM, M. et al. Highly insulating aerogel glazing for solar energy usage. **Solar Energy**, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 21–29, 2002.

REIM, M. et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting. **Solar Energy**, [s. l.], v. 79, n. 2, p. 131–139, 2005.

REN, L. et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813017304294>>

RHIM, J. W. Physical-Mechanical Properties of Agar/k-Carrageenan Blend Film and Derived Clay Nanocomposite Film. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 77, n. 12, 2012.

RIBBA, L. et al. Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. In: **Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications**. [s.l: s.n.]. p. 37–76.

RIGACCI, A. et al. Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 350, p. 372–378, 2004.

ROBERTSON, C.; MOKAYA, R. Microporous activated carbon aerogels via a simple

subcritical drying route for CO<sub>2</sub> capture and hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 179, p. 151–156, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.025>>

ROBITZER, M. et al. Nanostructure of calcium alginate aerogels obtained from multistep solvent exchange route. **Langmuir**, [s. l.], v. 24, n. 21, p. 12547–12552, 2008.

ROBITZER, M. et al. Nitrogen sorption as a tool for the characterisation of polysaccharide aerogels. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 44–53, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.040>>

ROBITZER, M.; RENZO, F. Di; QUIGNARD, F. Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 140, n. 1, p. 9–16, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110003355>>

RUDAZ, C. et al. Aeropectin: Fully biomass-based mechanically strong and thermal superinsulating aerogel. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 2188–2195, 2014.

RUEDA, M. et al. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 92, p. 299–310, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.012>>

RUEDA, M. et al. Reversible hydrogen sorption in the composite made of magnesium borohydride and silica aerogel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 34, p. 15245–15253, 2016.

SALAM, A. et al. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams. **Carbohydrate Polymers - CARBOHYD POLYM**, [s. l.], v. 84, p. 1221–1229, 2011.

SCHULTZ, J. M.; JENSEN, K. I.; KRISTIANSEN, F. H. Super insulating aerogel glazing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 89, n. 2–3, p. 275–285, 2005.

SCHWAN, M.; TANNERT, R.; RATKE, L. New soft and spongy resorcinol-formaldehyde aerogels. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 107, p. 201–208, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.010>>

SELMER, I. et al. Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844615300218>>

SHAMSURI, A. A.; ABDULLAH, D. D.; DAIK, R. Fabrication of Agar/Biopolymer Blend Aerogels in Ionic Liquid and Co-Solvent Mixture. **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 46, p. 45–52, 2012.

SHI, J. et al. An environment-friendly thermal insulation material from cellulose and plasma modification. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 130, 2013.

SILVA, T. H. et al. Materials of marine origin: a review on polymers and ceramics of

biomedical interest. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 57, n. 5, p. 276–306, 2012.

SIMON-HERRERO, C. et al. Nanoclay-based PVA aerogels: Synthesis and characterization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 18, p. 6218–6225, 2018.

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, n. 2, p. 219–231, 2003.

SMIRNOVA, I. Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system. [s. l.], n. August, p. 154, 2002.

SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels. [s. l.], n. March, p. 1–28, 2017.

SMIRNOVA, I.; SUTTIRUENGWONG, S.; ARLT, W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 350, p. 54–60, 2004.

SONG, J. H. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 424, p. 342–350, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.013>>

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 78, p. 246–263, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.014>>

STARBIRD, R. et al. Synthesis of an organic conductive porous material using starch aerogels as template for chronic invasive electrodes. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 177–183, 2014.

STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Food polysaccharides and their applications**. [s.l: s.n.].

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.

SUBRAHMANYAM, R. et al. On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent. **Gels**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 291–313, 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2310-2861/1/2/291>>

SUBRAHMANYAM, R. et al. Preparation of biopolymer aerogels using green solvents. **Journal of Visualized Experiments**, [s. l.], v. 2016, n. 113, p. 3–7, 2016. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84979868442&partnerID=40&md5=c1d0dd5ed877b3df290c055b63a57568>>

TADINI, C. C. Chapter 2 - Bio-Based Materials from Traditional and

Nonconventional Native and Modified Starches. In: VILLAR, M. A. et al. (Eds.). **Starch-Based Materials in Food Packaging**. [s.l.] : Academic Press, 2017. p. 19–36.

TANGSRIANUGUL, N.; SUPHANTHARIKA, M.; MCCLEMENTS, D. J. Simulated gastrointestinal fate of lipids encapsulated in starch hydrogels: Impact of normal and high amylose corn starch. **Food Research International**, [s. l.], v. 78, p. 79–87, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.11.004>>

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.

TEWARI, P. H.; HUNT, A. J.; LOFFTUS, K. D. Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. **Materials Letters**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 363–367, 1985. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X85900771>>

TIAN, H. Y. et al. A synthesis method for cobalt doped carbon aerogels with high surface area and their hydrogen storage properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 24, p. 13242–13246, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.018>>

TKALEC, G. et al. Supercritical impregnation of drugs and supercritical fluid deposition of metals into aerogels. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 1–12, 2015.

TKALEC, G. et al. Optimisation of critical parameters during alginate aerogels' production. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 443, p. 112–117, 2016.

TKALEC, G.; KNEZ, Ž.; NOVAK, Z. Fast production of high-methoxyl pectin aerogels for enhancing the bioavailability of low-soluble drugs. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844615300358>>

TONG, C. et al. Application of solubility parameters in a d-sorbitol-based organogel in binary organic mixtures. **Soft Matter**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 767–772, 2014.

TSOU, P. et al. Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return. **Journal of Geophysical Research**, [s. l.], v. 108, n. E10, p. 8113, 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/2003JE002109>>

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. Phytosterol nanoparticles with reduced crystallinity generated using nanoporous starch aerogels. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 110, p. 108319–108327, 2016. a.

UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O. N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 147, p. 125–132, 2016. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.086>>



ULKER, Z.; ERKEY, C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 177, n. 1, p. 51–63, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.12.033>>

VASANTHA KUMAR, S.; A SAJEEV KUMAR, V.; KUMAR, S. The Influence of Bound Water on the FTIR Characteristics of Starch and Starch Nanocrystals Obtained from Selected Natural Sources. **Starch - Stärke**, [s. l.], p. 1700026, 2018.

VERONOVSKI, A. et al. Characterisation of biodegradable pectin aerogels and their potential use as drug carriers. **Carbohydrate polymers**, [s. l.], v. 113, p. 272–8, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25256485>>

VIGANÓ, J. et al. Impregnation of passion fruit bagasse extract in alginate aerogel microparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019369855>>

VILLASMIL, W.; FISCHER, L. J.; WORLITSCHKE, J. A review and evaluation of thermal insulation materials and methods for thermal energy storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 103, n. December 2018, p. 71–84, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.040>>

WANG, S. 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. [s. l.], v. 197, n. May, p. 284–291, 2018.

WÖRMEYER, K.; SMIRNOVA, I. Breakthrough measurements of CO<sub>2</sub> through aminofunctionalised aerogel adsorbent at low partial pressure: Experiment and modeling. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 184, p. 61–69, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.032>>

WORSLEY, M. a et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 132, p. 14067–14069, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja1072299>>

WU, Q. et al. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 3687–3692, 2007.

WU, Y. et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 299–304, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.031>>

ZAMORA-SEQUEIRA, R. et al. Conductive nanostructured materials based on poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and starch/ $\kappa$ -carrageenan for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 189, n. November 2017, p. 304–312, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.040>>

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10934-017-0371-8>>

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.

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. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.05.001>>

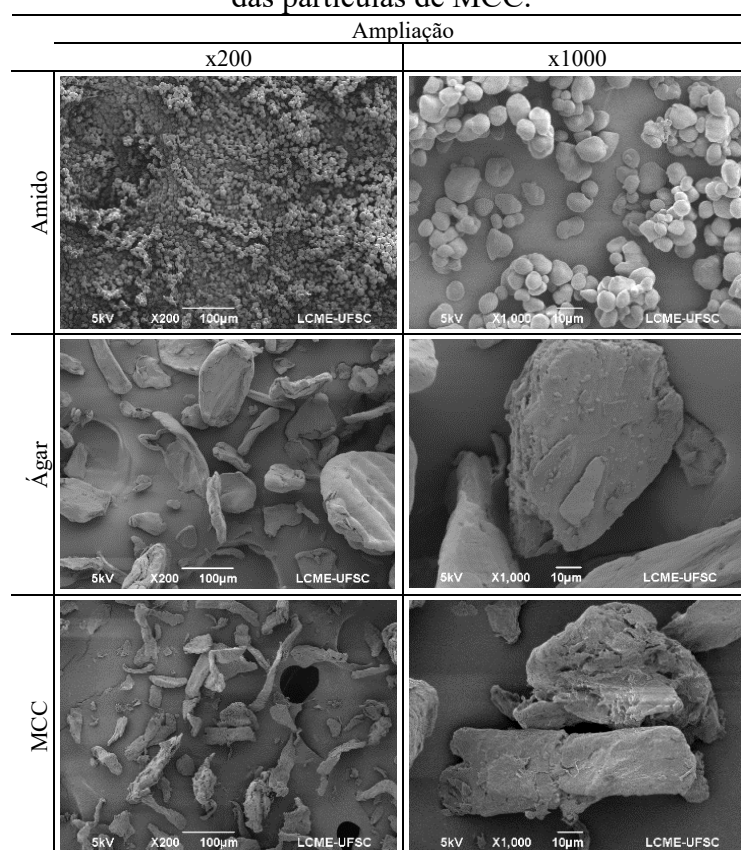
ZHU, F. Starch based aerogels: Production, properties and applications. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 89, n. March, p. 1–10, 2019. b.

ZHUO, H. et al. Sustainable hierarchical porous carbon aerogel from cellulose for high-performance supercapacitor and CO<sub>2</sub> capture. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 87, p. 229–235, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.041>>

## APÊNDICE A – Microscopia das amostras de amido de milho, ágar e MCC

As imagens de MEV apresentadas na Figura A1 mostram os grânulos de amido, partículas de ágar e MCC nas magnificações de x200 e x1000. Os grânulos de amido apresentam tamanhos entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , aparência entre lenticular e arredondada e superfície uniforme. As partículas de ágar são bastante heterogêneas, tanto em formato como tamanho (variando entre 10 e 150  $\mu\text{m}$ ). Já as partículas de MCC possuem tamanhos maiores que as dos grânulos de amido, entre 30 e 200  $\mu\text{m}$ , formato principalmente longitudinal e achatado com algumas partículas irregulares, ambas com superfície rugosa e presença de cavidades.

Figura A1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos grânulos de amido de milho e das partículas de MCC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## APÊNDICE B – Definição dos níveis das variáveis de processamento dos aerogéis híbridos e compósitos

### a) Concentração de amido

Os hidrogéis foram preparados tendo como base duas concentrações de amido, 10 e 15% (w/w). Os valores foram estabelecidos a partir de dados da literatura (GARCIA-GONZÁLEZ et al, 2013). A elaboração de hidrogéis com concentrações de amido fora dessa faixa permitiu verificar que em valores menores de 10% obtinha-se um monólito bastante instável e muito brando; por outro lado, concentrações de amido superiores a 15% não permitiam a obtenção de um gel uniforme devido à elevada viscosidade da solução durante o aquecimento.

### b) Temperatura de gelatinização

Além da composição química a temperatura de gelatinização é outra variável que tem grande influência nas propriedades do aerogel final (MEHLING et al., 2009). Neste estudo, as temperaturas de gelatinização foram definidas como sendo 90°C e 110°C. Sabe-se que o amido de milho com alto teor de amilose (70%) requer temperaturas acima de 120°C para ser completamente gelatinizado (BEMILLER e WHISTLER, 2010). No entanto, a temperatura máxima de 110°C foi escolhida devido a limitações técnicas do equipamento disponível utilizado no preparo dos hidrogéis (Figura A2).

Figura A2 – Hidrogel produzido na temperatura de gelatinização de 120°C. A imagem mostra que houve degradação do biopolímero nesta condição.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### c) Concentrações de ágar e MCC

As concentrações do segundo polissacarídeo, ágar ou MCC, foram determinadas em testes preliminares, a partir de inspeção visual dos monólitos de hidrogéis, como sendo 0,25, 0,50 e 1,0% (m/m). Os monólitos contendo as diferentes concentrações de ágar e 10% de amido apresentaram-se firmes e rígidos, uma vez que o ágar gelifica mesmo em baixas concentrações como 0,5% (SILVA et al., 2014; STANLEY, 2006). Em contrapartida, os monólitos contendo as diferentes concentrações de MCC e 10% de amido apresentaram-se mais brandos e frágeis. O aumento da concentração de amido para 15%, no entanto, permitiu a obtenção de géis com firmeza similar aos contendo ágar. Assim, a partir destes testes, as seguintes formulações foram escolhidas para dar sequência ao processamento do aerogel (troca do solvente e secagem supercrítica):

- hidrogéis híbridos contendo 0, 0,25, 0,50 ou 1,0% de ágar com concentração fixa de amido de 10% (m/m);

- hidrogéis compósitos contendo 0, 0,25, 0,50 ou 1,0% de MCC com concentrações fixas de amido de 10 ou 15% (m/m).

### d) Condições de troca do solvente

O procedimento de troca do solvente com etanol geralmente é realizado em várias etapas (de 3 à 7) contendo concentrações crescentes de etanol (por exemplo, 30, 50, 70, 100%), cujo objetivo é diminuir o gradiente de concentração entre o meio etanólico e o líquido preenchendo os poros do gel. Em contraste, a imersão do hidrogel diretamente em etanol causa o aparecimento de rachaduras e colapsamento da estrutura polimérica (QUIGNARD et al, 2008). A partir dos testes preliminares com as formulações contendo 10 e 15% de amido definiu-se um procedimento de troca do solvente em duas etapas, nas quais foram utilizadas soluções contendo 50 e 100% de etanol, e imersão de 24 h em cada etapa. Observou-se que os géis mantinham-se estáveis durante a troca e os respectivos aerogéis apresentavam encolhimentos volumétricos globais similares aos valores encontrados na literatura, de aproximadamente 50% (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012).

### APÊNDICE C – Parâmetros de solubilidade das misturas binárias de aditivo:DMSO

Os valores de HSP dos aditivos e do DMSO foram obtidos da literatura (HANSEN, 2012) e os parâmetros de solubilidade das misturas foram calculados conforme descrito no item. Os dados estão apresentados nas Tabelas C1 e C2, respectivamente. Devido à escassez de dados na literatura sobre o comportamento volumétrico das misturas binárias dos aditivos com DMSO, os parâmetros de solubilidade foram calculados considerando-se comportamento ideal das misturas.

Tabela C1 – HSP dos solventes obtido da literatura.

<b>Solvente</b>	<b><math>\delta_d</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\delta_p</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\delta_h</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\delta_t</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>
Dimetil sulfóxido	18,4	16,4	10,2	26,7
Água	15,6	16	42,3	47,8
Propilenoglicol	16,8	9,4	23,3	30,2
Glicerol	17,4	12,1	29,3	36,2
Sulfolano	18,4	16,6	7,4	25,9
2-dimetil etanolamina	16,1	9,2	15,3	24,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela C2 – Parâmetros de solubilidade da mistura calculados para diferentes razões mássicas de aditivo:DMSO e aspecto visual das amostras.

Aditivo	Add.:DMSO	$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_t$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Concentração de amido (%)				
						3	5	7,5	10	15
Água	0:100	18,4	16,4	10,2	26,7	-	-	-	-	-
	20:80	18,2	16,4	12,1	27,3	L	L	L	L	L
	30:70	18,1	16,4	14,1	28,1	L	LE	LE	G	G
	50:50	17,4	16,3	21,4	32,1	LE	G	G	GF	GF
	70:30	16,6	16,1	31,1	38,7	LE	G	GF	GF	-
	80:20	16,3	16,1	34,3	41,2	LE	G	GF	GF	-
	100:0	15,6	16,0	42,3	47,8	-	-	-	-	-
Propileno glicol	0:100	18,4	16,4	10,2	26,7	-	-	-	-	-
	20:80	18,1	14,9	12,9	26,8	L	L	L	L	L
	30:70	17,9	14,2	14,3	27,0	L	L	L	L	L
	50:50	17,6	12,8	16,9	27,6	EL	EL	G	G	GF
	70:30	17,3	11,4	19,5	28,5	LE	G	G	G	-
	80:20	17,1	10,7	20,8	29,0	G	G	G	G	-
	100:0	16,8	9,4	23,3	30,2	-	-	-	-	-
Glicerol	0:100	18,4	16,4	10,2	26,7	-	-	-	-	-
	20:80	18,1	15,6	13,6	27,5	L	L	L	L	L
	30:70	18,0	15,2	15,4	28,1	L	L	L	L	L
	50:50	17,7	14,4	19,1	29,7	L	L	EL	G	G
	70:30	17,3	13,5	23,0	31,8	LE	G	G	G	-
	80:20	17,2	13,1	25,0	33,0	G	G	G	G	-
	100:0	16,8	12,1	29,3	35,9	-	-	-	-	-
Sulfolano	0:100	18,4	16,4	10,2	26,7	-	-	-	-	-
	20:80	18,4	16,4	9,7	26,5	L	L	L	L	L
	30:70	18,4	16,5	9,4	26,4	L	L	L	L	L
	50:50	18,4	16,5	8,9	26,3	L	L	L	L	L
	70:30	18,4	16,5	8,3	26,1	LE	G	G	G	L
	80:20	18,4	16,6	8,0	26,0	LE	LE	LE	L	-

	100:0	18,4	16,6	7,4	25,9	-	-	-	-	-
	0:100	18,4	16,4	10,2	26,7	-	-	-	-	-
	20:80	17,9	14,7	11,4	25,8	L	L	L	L	L
	30:70	17,6	13,9	12,0	25,4	L	L	L	L	L
2-dimetil	50:50	17,1	12,4	13,0	24,8	L	L	L	L	L
etanolamina	70:30	16,7	11,1	14,0	24,4	L	L	L	L	-
	80:20	16,5	10,4	14,4	24,3	L	L	L	L	-
	100:0	16,1	9,2	15,3	24,0	-	-	-	-	-

L = líquido; LE = líquido espesso; G = gel; GF = gel forte.

Fonte: Elaborada pelo autor.



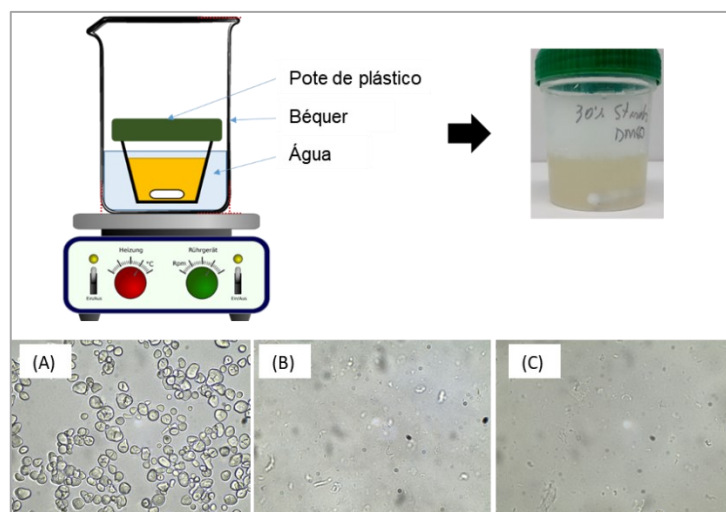
## **APÊNDICE D – Definição das condições de preparo da solução estoque de amido/DMSO e preparo das amostras**

A metodologia utilizada para dissolver grânulos de amido em DMSO foi baseada na descrita por Han e Lim (2004). Primeiro, o amido foi disperso em DMSO e dissolvido por aquecimento a 80°C durante 30 min sob agitação magnética. Depois, a solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente antes de ser utilizada. A dissolução dos grânulos foi monitorada utilizando-se um microscópio óptico (VWR® Compound Laboratory Microscopes, Leuven, Bélgica) (Figura D1).

Para investigar a solubilidade do amido em DMSO, diferentes concentrações de amido (30, 37, 40 e 50%, m/m) foram testadas para a preparação da solução estoque. As soluções contendo 30 e 37% de amido eram muito viscosas com uma aparência amarela translúcida (aumento da viscosidade com a concentração de amido). No entanto, concentrações mais elevadas, como 40 e 50% de amido, resultaram em solução extremamente viscosa e uma estrutura borrachosa, respectivamente, impossibilitando a obtenção de amostras homogêneas. A partir dessas observações, soluções estoque com 30 e 37% amido foram escolhidas para preparar as amostras. Devido ao limite de solubilidade do amido em DMSO não foi possível preparar amostras contendo 15% de amido com proporções aditivas superiores a 50%.

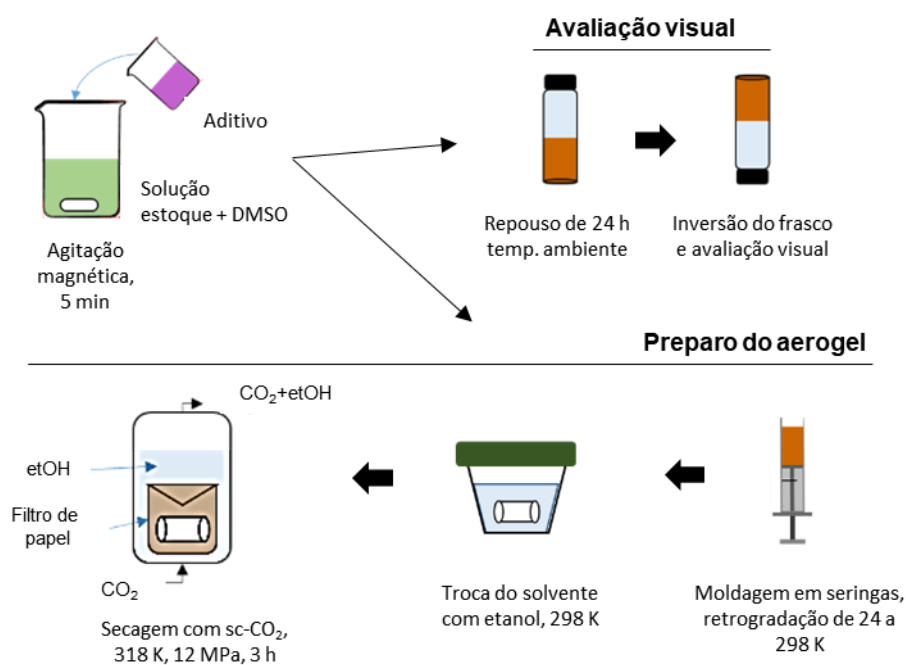
Um esquema do preparo das amostras para avaliação visual e formação do aerogel (descritos nos itens 4.2.2.2 e 4.2.3) é apresentado na Figura D2.

Figura D1 – Esquema utilizado para preparar a solução estoque e aparência visual da solução de amido/DMSO a) no momento da mistura, b) após 30 min sob aquecimento e agitação e c) após 24 h em repouso.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura D2 – Representação esquemática utilizada para preparar as amostras para avaliação visual e para a síntese de aerogéis.



Fonte: Elaborada pelo autor.

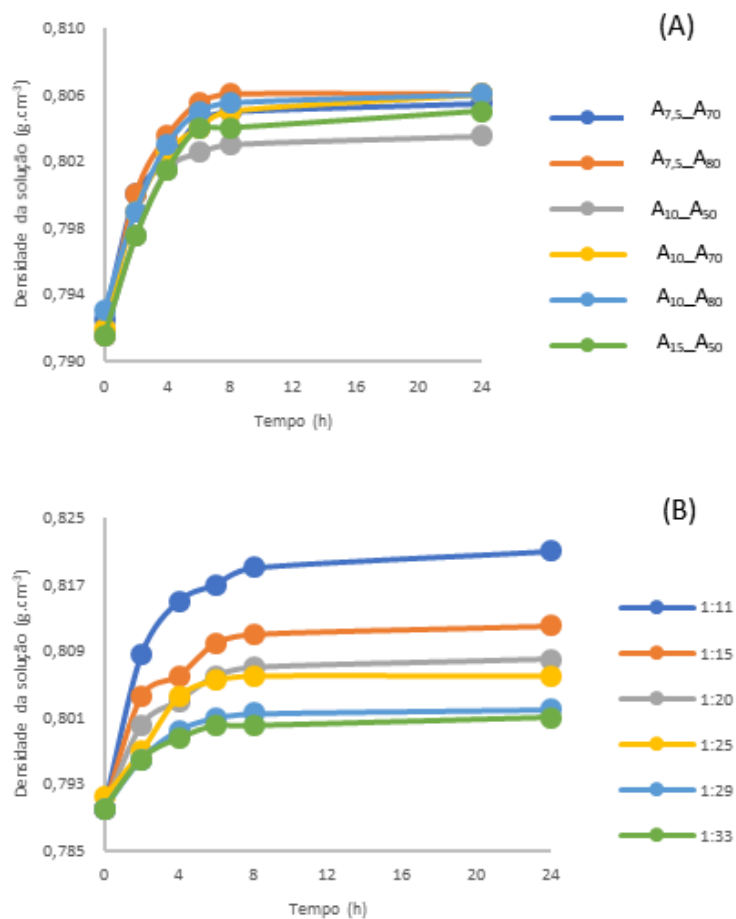
## **APÊNDICE E – Definição das condições de troca do solvente - Capítulo 4: gelificação do amido induzida por solventes**

Em testes preliminares, dois solventes foram testados para troca de solvente: etanol e DMSO. O DMSO foi escolhido para comparação, uma vez que as amostras de gel foram preparadas neste solvente. Durante os testes preliminares, observou-se que os monólitos do gel, independentemente de sua composição, poderiam ser diretamente imersos em etanol puro, sem qualquer dano ou encolhimento excessivo. No entanto, poucos minutos após a sua imersão em DMSO, os monólitos foram completamente dissolvidos, indicando que as ligações formadas entre as cadeias poliméricas durante a formação do gel são de natureza física. A partir dessas observações, o etanol puro foi escolhido para experimentos de troca de solvente.

Para compreender a influência da composição do gel e da quantidade de etanol no perfil de troca de solvente, foram preparados seis monólitos contendo água como aditivo (os que formaram géis fortes, vide item 4.3.1). Em seguida, eles foram submetidos à troca de solvente em uma etapa, a densidade da solução foi monitorada por 24 h usando um densímetro. Para estudar a influência da composição do gel na troca do solvente, utilizou-se uma proporção de volume de etanol para monólito de 1:25. Outro estudo cinético foi realizado para entender a influência da relação volume de etanol no perfil de troca de solvente. A amostra A<sub>7.5</sub>\_A<sub>80</sub> foi selecionada como modelo devido a sua maior quantidade de água a ser removida no processo de troca em relação a outras amostras. Os resultados são apresentados na Figura E1, que ajudaram a entender a quantidade mínima de etanol e o tempo que poderia ser usado no primeiro passo da troca de solvente.

Uma nova série de experimentos foi conduzida para determinar o efeito da quantidade de etanol (fixado em 25, 35, 45 e 55 g) e o tempo de troca do solvente nas características visuais dos aerogéis. Para isso, duas etapas de troca de solvente foram aplicadas. As combinações dessas variáveis e as características visuais resultantes dos aerogéis são apresentadas na Tabela E1. Os melhores resultados foram obtidos no teste 4, quando se utilizou 35, 45 ou 55 g de etanol e 6 mais 18 h de troca em cada etapa. Nos ensaios 1, 2 e 3, os aerogéis apresentaram rachaduras ou deformações após a secagem, indicando que o tempo e/ou a quantidade de etanol utilizada no processo foi insuficiente para completar a troca de solvente (Figura E2). Desta forma, foram estabelecidas 6 + 18 h de troca de solvente para a primeira e segunda etapa (totalizando 24 h de troca de solvente), respectivamente, e uma quantidade de etanol de 45 g em cada etapa.

Figura E1. Variação dos valores de densidade da solução com a) composição do gel e b) proporção de monólito:etanol (v/v).



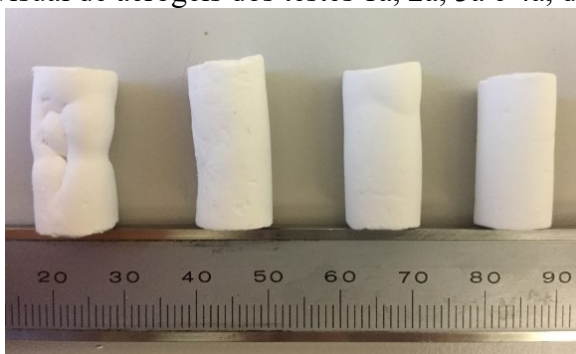
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela E1 – Resultados obtidos na troca do solvente.

Troca de solvente							Aerogel	Características visuais
Teste	Primeira etapa			Segunda etapa				
	Tempo EtOH (h)	EtOH (g)	Densidade da solução (g.cm <sup>-3</sup> )	Tempo EtOH (h)	EtOH (g)	Densidade da solução (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	
1a	4	25	0,816+0,001	2	25	0,795+0,001	-	Rachaduras
1b	4	35	0,810+0,001	2	25	0,796+0,001	-	
1c	4	45	0,805+0,001	2	25	0,796+0,001	-	
2a	6	25	0,816+0,001	2	25	0,794+0,001	-	Pequenas deformações
2b	6	35	0,809+0,001	2	25	0,794+0,001	-	
2c	6	45	0,805+0,001	2	25	0,794+0,001	-	
3a	6	35	0,810+0,001	2	35	0,792+0,001	0,106+0,01	Pequenas deformações
3b	6	45	0,805+0,001	2	45	0,791+0,001	0,101+0,01	
3c	6	55	0,803+0,02	2	55	0,790+0,001	0,107+0,02	
4a	6	35	0,808+0,001	18	35	0,792+0,001	0,104+0,01	Sem deformações
4b	6	45	0,805+0,001	18	45	0,791+0,001	0,109+0,01	
4c	6	55	0,802+0,001	18	55	0,791+0,001	0,106+0,01	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura E2 – Aparência visual de aerogéis dos testes 1a, 2a, 3a e 4a, da esquerda para a direita.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**APÊNDICE F – Encolhimento volumétrico Capítulo 4: gelificação do amido induzida por solventes**

Tabela F1 – Encolhimento volumétrico de amostras após 24 h de troca de solvente.

Amostra	Encolhimento volumétrico (%)			
	Primeira etapa	Segunda etapa	Secagem supercrítica	Global
S7,5_W70	2,18±0,09	1,21±1,17	18,83±2,89	22,22±3,97
S7,5_W80	5,22±1,72	1,04±0,88	19,64±0,18	25,91±0,67
S10_W50	0,45±0,41	0,56±0,79	20,87±0,87	21,87±2,06
S10_W70	4,29±1,69	1,00±1,24	20,57±0,57	25,86±0,12
S10_W80	7,44±2,59	2,40±1,33	18,20±3,76	28,04±5,03
S15_W50	2,21±1,99	1,03±0,26	20,28±1,16	23,52±0,57

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela F2. Encolhimento volumétrico de amostras após 48 h de troca de solvente.

Amostra	Encolhimento volumétrico (%)			
	Primeira etapa	Segunda etapa	Secagem supercrítica	Global
S7,5_W70	4,50±5,44	2,28±1,33	14,77±8,74	20,95±3,77
S7,5_W80	5,31±4,49	1,46±1,39	16,88±7,86	22,75±3,02
S10_W50	1,36±3,44	1,00±1,07	14,98±5,10	17,93±1,97
S10_W70	4,80±1,84	0,82±5,00	19,51±7,75	24,62±4,87
S10_W80	4,66±3,56	2,62±2,88	21,26±6,31	24,68±4,39
S15_W50	6,08±1,84	0,68±0,94	19,25±7,05	24,88±4,91

Fonte: Elaborada pelo autor.