

## **CRIOGÉIS HÍBRIDOS A BASE DE AMIDO DE MANDIOCA E CELULOSE DE EUCALIPTO COM ALTA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA**

LETICIA APARECIDA DA SILVA ROCHA<sup>1</sup>; BRUNA DA FONSECA ANTUNES<sup>2</sup>;  
DIEGO ARAUJO DA COSTA<sup>3</sup>; ELESSANDRA DA ROSA ZAVAREZE<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade federal de Pelotas – rochaleticia1007@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade federal de Pelotas – brunafonsecaantunes@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade federal de Pelotas – diegoacostapel@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade federal de Pelotas – elessandrad@yahoo.com.br

### **1. INTRODUÇÃO**

Criogéis são materiais sólidos porosos com estrutura tridimensional, baixa densidade e alta área superficial (NITA et al., 2020). Esses materiais são convencionalmente preparados a partir de compostos sintéticos, no entanto, as tendências atuais impulsionam a utilização de materiais renováveis e de base biológica mais sustentáveis, como por exemplo, os polissacarídeos (NISSILA et al., 2018). O interesse particular dos criogéis baseados em polissacarídeos está na sua alta capacidade de absorção de água, renovabilidade, sustentabilidade e baixo custo (MALLEPALLY et al., 2013). Na área de alimentos, os criogéis podem ser aplicados na formação de embalagens ativas (BENITO-GONZÁLEZ et al., 2021) por apresentarem alta capacidade de absorção de água ou exsudados de alimentos (FONSECA et al., 2021). Os criogéis também podem servir de matrizes para carrear compostos bioativos com potencial aplicação em produtos frescos, como agentes antioxidantes e antimicrobianos (FONSECA et al., 2021).

O uso de biopolímeros, como amido e celulose, na produção de hidrogéis e criogéis, em comparação aos polímeros obtidos a partir de recursos fósseis, têm um papel importante atualmente, por serem obtidos de fontes de recursos renováveis, biodegradáveis e abundantes na natureza. O amido é um biopolímero biodegradável, biocompatível e têm boa relação custo-benefício, ademais os grupos hidroxila no amido podem interagir com água, aumentando sua capacidade de absorção de água (BIDUSKI et al., 2018). A combinação do amido com fibras de celulose é uma forma de melhorar o desempenho mecânico de materiais à base de amido. Os materiais celulósicos demonstraram ser ótimos para o desenvolvimento de criogéis com excelentes propriedades mecânicas (GNANASEELAN et al., 2018).

A reticulação física de um criogel pode ser obtida por sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento e inclui a formação de microcristais na estrutura do polímero. Além disso, esse método tem muitas vantagens, como facilidade de produção e não toxicidade, pois evita o uso de reticulantes químicos tóxicos e, portanto, é adequado para aplicações alimentícias (OLIVEIRA et al. 2017; OLIVEIRA et al., 2019). Em vista disso, objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar criogéis híbridos a base de amido de mandioca e celulose de eucalipto.

### **2. METODOLOGIA**

Foram realizados testes em relação às formulações dos criogéis, utilizando celulose comercial de eucalipto, amido comercial de mandioca e poli (álcool

vinílico) (PVA), conforme Tabela 1. Os criogéis foram preparados conforme metodologia sugerida por Oliveira et al. (2017, 2019). Dispersões aquosa dos polímeros foram preparadas e mantidas em agitação magnética a 90°C durante 1 h para os polímeros PVA e celulose, e 30 min para a dispersão de amido, até a obtenção do hidrogel. O hidrogel foi adicionado em placas de acrílico e posteriormente realizada a reticulação física com cinco ciclos de congelamento (-18°C) e descongelamento (25°C). Após a reticulação, os hidrogéis foram novamente congelados em ultra-freezer para posterior liofilização e assim obtenção dos criogéis.

Tabela 1 - Concentração dos polímeros empregados nas formulações de criogéis.

Tratamento	Formulações	Concentração das soluções polimérica
1	Controle – Celulose	Celulose (5%)
2	Controle - Amido	Amido (5%)
3	Controle - PVA	PVA (5%)
4	Celulose e amido (1:1)	Celulose (2,5%) e amido (2,5%)
5	Celulose e amido (1:3)	Celulose (7%) e amido (11%)
6	Celulose e PVA (1:3)	Celulose (7%) e PVA (11%)

\*PVA: poli (álcool vinílico)

Os criogéis foram avaliados quanto a capacidade de absorção de água, densidade e porosidade. A capacidade de absorção de água dos criogéis foi determinada de acordo com a metodologia sugerida por Demitri et al. (2013). Uma quantidade conhecida de criogel foi imersa em 50 mL de água destilada à temperatura ambiente por 24 horas. A capacidade de absorção de água (CAA) definida a partir da Equação 1, enquanto que a densidade dos criogéis foi determinada a partir da dimensão e peso de cada criogel individual. A porosidade dos criogéis calculada de acordo com a Equação 2 (GENG, 2018), onde  $V$  é o volume ( $\text{cm}^3$ ) dos criogéis,  $W$  é o peso (g) dos criogéis,  $\rho$  é a densidade dos polímeros.

$$CAA = \frac{(P_f - P_i)}{P_i} \times 100 \quad (1) \quad \text{Porosidade} = \frac{V - (\frac{W}{\rho})}{V} \times 100 \quad (2)$$

Os resultados foram avaliados previamente quanto a distribuição normal através do teste de Shapiro-Wilk ( $p \geq 0,05$ ). Os dados com distribuição normal foram analisados quanto a diferença significativa por Análise de Variância (ANOVA) ( $p \leq 0,05$ ) e pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) como post-hoc.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de capacidade de absorção de água, densidade e porosidade dos criogéis a base de amido de mandioca, celulose de eucalipto e PVA estão apresentados na Tabela 2. A capacidade de absorção de água em criogéis é um fator crítico que afeta suas propriedades e aplicações.

Os criogéis a base de celulose pura, PVA puro e celulose contendo PVA se desintegraram após 24 horas de imersão em água. O criogel contendo apenas amido de mandioca apresentou a maior capacidade de absorção de água, alcançando 2055,16%, seguido do criogel a base de celulose e amido (1:1) e do

criogel a base de celulose e amido na proporção de 1:3. Portanto, a adição de celulose reduziu a absorção de água do criogel.

Os criogéis são materiais porosos que se caracterizam por sua estrutura tridimensional de poros abertos e alta superfície específica. A densidade e a porosidade são dois parâmetros essenciais que influenciam as propriedades e aplicações dos criogéis. A densidade dos criogéis variaram de 0,05 a 0,15 g/cm<sup>3</sup>, sendo os criogéis que apresentaram os maiores valores foram aqueles que foram elaborados com celulose e amido (1:3) e celulose com PVA (1:3). Os valores de porosidade dos criogéis variaram de 88,32 a 95,24%, onde os criogéis de celulose pura, amido puro e celulose com amido (1:1) apresentaram s maiores valores, diferindo estatisticamente dos demais criogéis.

Tabela 2 – Capacidade de absorção de água (CAA), densidade e porosidade dos criogéis obtidos a partir de celulose, amido e poli (álcool vinílico) (PVA).

Formulações	CAA (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
Celulose (5%)	Desintegrou	0,07 ± 0,01 <sup>c</sup>	95,10 ± 0,68 <sup>a</sup>
Amido (5%)	2055,16 ± 116,74	0,05 ± 0,01 <sup>d</sup>	94,49 ± 2,64 <sup>a</sup>
PVA (5%)	Desintegrou	0,11 ± 0,01 <sup>b</sup>	90,72 ± 1,25 <sup>b</sup>
Celulose e amido (1:1)	1370,57 ± 94,19	0,10 ± 0,01 <sup>b</sup>	95,24 ± 0,37 <sup>a</sup>
Celulose e amido (1:3)	923,87 ± 18,28	0,14 ± 0,00 <sup>a</sup>	88,32 ± 0,09 <sup>b</sup>
Celulose e PVA (1:3)	Desintegrou	0,15 ± 0,01 <sup>a</sup>	90,93 ± 0,36 <sup>b</sup>

\*Os resultados de densidade e porosidade foram expressos pela média ± desvio padrão e os resultados de CAA foram expressos pela mediana ± desvio padrão. CAA não possui distribuição normal, conforme o teste de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ), não sendo possível a aplicação de ANOVA e teste post-hoc. Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) e letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey como post-hoc.

#### 4. CONCLUSÕES

Os criogéis que continham PVA e o criogel controle de celulose desintegraram após 24h de imersão em água, indicando a necessidade de usar algum material de reforço, que aumente a resistência desses criogéis. O criogel de amido 5% apresentou a maior capacidade de absorção de água (2055,16%), seguida do criogel de celulose e amido 1:1 (1370,57%) e de celulose e amido 1:3 (923,87%). A formulação de criogel que apresentou a maior porosidade 95,24% (celulose e amido 1:1), foi a que apresentou a maior capacidade de absorção de água entre os criogéis híbridos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENITO-GONZÁLEZ, I., LÓPEZ-RUBIO, A., GALARZA-JIMÉNEZ, P., MARTÍNEZ-SANZ, M. Multifunctional cellulosic aerogels from Posidonia oceanica waste biomass with antioxidant properties for meat preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 654–663, 2021.

- BIDUSKI, B.; DA SILVA, W. M. F.; COLUSSI, R.; EL HALAL, S. L. D. M.; LIM, L. T.; DIAS, Á. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 443-449, 2018.
- DEMITRI, C.; SCALERA, F.; MADAGHIELE, M.; SANNINO, A.; MAFFEZZOLI, A. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, p. 1-6, 2013.
- FONSECA, L.M., SILVA, F.T., BRUNI, G.P., BORGES, C.D., ZAVAREZE, E.R., DIAS, A.R.G. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 362–370, 2021.
- GENG, H. A facile approach to light weight, high porosity cellulose aerogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 921–931, 2018.
- GNANASEELAN, M.; CHEN, Y.; LUO, J.; KRAUSE, B.; PIONTECK, J.; PÖTSCHKE, P.; QI, H. Cellulose-carbon nanotube composite aerogels as novel thermoelectric materials. **Composites Science and Technology**, v. 163, p.133–140, 2018.
- MALLEPALLY, R. R.; BERNARD, I.; MARIN, M. A.; WARD, K. R.; MCHUGH, M. A. Superabsorbent alginate aerogels. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, p. 202–208, 2013.
- NISSILA, T.; KARHULA, S. S.; SAARAKKALA, S.; OKSMAN, K. Cellulose nanofiber aerogels impregnated with bio-based epoxy using vacuum infusion: Structure, orientation and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 155, p. 64 –71, 2018.
- NITA, L.E., GHILAN, A., RUSU, A.G., NEAMTU, I., CHIRIAC, A.P. New trends in bio-based aerogels. **Pharmaceutics**, v. 12, 2020.
- OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; EL HALAL, S. L. M.; BERTOLDI, F. C.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175-184, 2019.
- OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; EL HALAL, S. L. M.; DA ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; DA ROSA ZAVAREZE, E. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153-160, 2017.