

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE  
RECURSOS RENOVÁVEIS

GÉIS, NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE PECTINA  
PREPARADOS UTILIZANDO A TÉCNICA ADAPTADA DE *ICE TEMPLATE*

Natália Reigota César

Sorocaba-SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE  
RECURSOS RENOVÁVEIS

GÉIS, NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE PECTINA  
PREPARADOS UTILIZANDO A TÉCNICA ADAPTADA DE *ICE TEMPLATE*

Natália Reigota César

Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Agência Financiadora: CAPES (Programa de bolsas CAPES)

Sorocaba-SP  
2020

Reigota César, Natália

GÉIS, NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE PECTINA  
PREPARADOS UTILIZANDO A TÉCNICA ADAPTADA DE ICE  
TEMPLATE / Natália Reigota César. – 2020.

126 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba,  
Sorocaba

Orientador: Walter Ruggeri Waldman, Aparecido Junior de Menezes

Banca examinadora: Prof. Dr. Daniel Komatsu (FATEC), Profa. Dra.  
Maira Rezende (FATEC), Prof. Dr. Robson Valentim Pereira (UFRJ), Profa.  
Dra. Adriane Medeiros (UNISO) e Profa. Dra. Karen de Souza do Prado  
(UFSCar Sorocaba)

Bibliografia

1. Biopolímero. 2. Técnica adaptada de Ice Template. 3. Géis,  
Nanocompósitos e Compósitos. I. Orientador. II. Universidade Federal de São  
Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

NATÁLIA REIGOTA CÉSAR

GÉIS, NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE  
PECTINA PREPARADOS UTILIZANDO A TÉCNICA  
ADAPTADA DE *ICE TEMPLATE*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de  
doutor em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.  
Universidade Federal de São Carlos.  
Sorocaba, 20 de maio de 2020.

Orientador:

*Walter R. Waldman*

---

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar    *Campus Sorocaba*

Certifico que a sessão de defesa foi realizada com a participação à distância dos Membros Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (Coorientador), Prof. Dr. Daniel Komatsu (FATEC), Profa. Dra. Maira Rezende (FATEC), Prof. Dr. Robson Valentim Pereira (UFRJ), Profa. Dra. Adriane Medeiros (UNISO) e Profa. Dra. Karen de Souza do Prado (UFSCar Sorocaba) e, depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com o conteúdo do parecer da comissão examinadora redigido no relatório de defesa de Tese de Natália Reigota César.

*Walter R. Waldman*

---

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

*Dedico este trabalho*

*Aos meus pais, So e Mau, por acreditarem em mim!!  
A minha vó, Atamis, por sempre me incentivar a estudar!!  
Ao meu irmão, Ro, também pelo incentivo ao longo deste período!!  
Ao meu noivo, Danilo, pelo apoio, carinho, incentivo e amor!!  
Aos meus bons e melhores, “novos” e “antigos” amigos!!  
Ao Dobby e a Bella pelas lambidinhas e latidinhos!!  
E a mais nova integrante da família, Luna!!*

#### VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP *campus* DIADEMA (2010).

Mestre em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCar *campus* SOROCABA (2013)

## *Agradecimentos*

*A Deus, Nossa Senhora Aparecida, a todos os Anjos e Santos por me iluminarem todas as vezes que mais precisei e pedi ajuda.*

*Aos meus pais, So e Mau, pela paciência, amor, apoio, ajuda, por sempre me incentivarem e torcerem por mim.*

*Ao Ro, por todas as vezes que falou: "Vai dar certo"... Muito Obrigada!!! A minha cunhada, Melissa, as imagens de AFM!!*

*A minha avó por sempre incentivar e apoiar o "aprender" e "estudar".*

*Ao meu noivo, Danilo, por todo o apoio e incentivo, amor e companheirismo e a sua família também (Yara, sogra; Marissa; Fernanda (Chuck) e o Jura) !!!*

*Aos meus queridos amigos da UNIFESP, da IHARA, do GPAS, da UFSCar obrigada por sempre torcerem por mim, obrigada pela Amizade!!!*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, por me aceitar como sua aluna; pelos conhecimentos transmitidos, pelo exemplo, pelo excelente ser humano que é, ah e pela paciência...Muito Obrigada!!!*

*Ao meu Co-Orientador Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, por ter me orientado novamente, por sempre ter me ajudado esclarecendo dúvidas, pelo excelente exemplo de Professor e Pessoa que você foi e sempre será pra mim...Muito Obrigada!!!*

*Ao Marcelo Assumpção pelas imagens de AFM da USP.*

*Aos técnicos dos laboratórios, Isis, Dani e Vinicius; obrigada!!! A maior parte do meu projeto não teria sido realizada sem compreensão e ajuda de vocês. A Luciana (secretaria PPGPUR) obrigada por toda ajuda e esclarecimentos.*

*Obrigada a PUC Sorocaba, especial a Priscila, pela liofilização!!*

*A Capes pelo apoio financeiro.*

*Obrigada!!!*

*Esforço: porque exige disciplina, disposição para novas aprendizagens, desalojando certezas, convivendo com a dúvida e o movimento. Porque é processo, não ponto de chegada. Coragem: porque, ao refletirmos sobre o vivido, marcando na escrita a experiência, nosso campo de visão se alarga e conquistamos a possibilidade de enxergar além do nosso sucesso, de nossas alegrias e realizações certeiras. Ao registrar, com todas as letras, também poderemos ficar frente a frente com nossos limites, nossas falhas, nossas angústias, nosso não saber.*

*(Luciana Esmeralda Ostetto, Planejamento na Educação Infantil: mais que a atividade, a criança em foco)*

## RESUMO

César, N.R. Géis, nanocompósitos e compósitos de pectina preparados utilizando a técnica adaptada de *ice template*. 2020. p.126 (Doutorado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

Biopolímeros, como a pectina, tem a capacidade de formar géis o que permite seu uso como espessantes de geleias em indústrias alimentícias, por exemplo. Os géis porosos de pectina são geralmente homogêneos, formadores de uma malha rica em água. Os poros são cavidades dentro de um material, que em alguns casos podem fragiliza-lo por ser uma descontinuidade, ou sua presença pode favorecer o seu uso em diferentes aplicações. Uma das técnicas utilizadas para a produção de materiais porosos é o *ice template*, ou *freeze-casting*, que utiliza o congelamento para obtenção destes materiais. A proposta deste trabalho foi desenvolver um processo similar ao *ice template*, substituindo o *cold finger* pelo resfriamento em congelador doméstico sem sistema *frost-free*; uma vez que essa nova metodologia apresenta baixo custo e fácil acesso. Após o desenvolvimento da técnica, esta foi aplicada no preparo de materiais porosos, o projeto foi desenvolvido utilizando formulações de pectina e cálcio abaixo da concentração de gelificação em diferentes concentrações; assim como, foram preparados nanocompósitos com formulações de pectina, cálcio e nanofibrila de celulose (NFC) também com concentrações abaixo geleificação; e por fim, preparou-se os compósitos com diferentes concentrações de pectina, cálcio e fibras (obtidas das folhas jovens da taboa) também com concentrações abaixo da gelificação. Após o desenvolvimento satisfatório do sistema adaptado de *ice template*, seguido da preparação dos novos materiais, realizou-se a seleção dos melhores (géis, nanocompósitos e compósitos), estes foram condicionados a testes de compressão, além de também serem caracterizados morfológicamente. As soluções pré-selecionadas de géis e nanocompósitos foram testadas em estruturas porosas, assim formando estruturas de poros dentro de poro, estas foram caracterizadas morfológicamente; a fim de possível aplicação em crescimento celular. Dentre todas as formulações preparadas, após ensaio de compressão (resistência mecânica) e caracterização morfológica, os melhores materiais mecanicamente obtidos foram os compósitos fraco (melhorou 17,4 vezes em resistência a ruptura de comparado ao gel fraco), médio (melhorou 32,2 vezes em relação ao gel médio) e forte (melhorou 14,7 vezes em relação ao gel forte), já a melhor formulação para a formação de estruturas de poro dentro de poro foi a do gel denominado de muito fraco, pois este difundiu-se pelo material poroso formando a estrutura esperada.

**Palavras-chave:** Géis, nanocompósitos, compósitos, poros dentro de poro, *ice template*.



## ABSTRACT

César, N. R. Gels, nanocomposites and pectin composites prepared using the adapted ice template technique. p.126 (PhD in Planning and Use of Renewable Resources) – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2020.

Biopolymers, such as pectin, have the ability to form gels which allows their use as jelly thickeners in food industries, for example. Porous pectin gels are generally homogeneous, forming a water-rich mesh. Pores are cavities within a material, which in some cases can weaken it because it is a discontinuity, or its presence can favor its use in different applications. One of the techniques used for the production of porous materials is the ice template, or freeze-casting, which uses freezing to obtain these materials. The purpose of this work was to develop a process similar to the ice template, replacing the cold finger with cooling in a domestic freezer without a frost-free system; since this new methodology presents low cost and easy access. After the development of the technique, it was applied in the preparation of porous materials, the Project was developed using formulations of pectin and calcium below the concentration of gelation in different concentrations; as well as, nanocomposites were prepared with formulations of pectin, calcium and cellulose nanofibril (CNF) also with concentrations below gelation; and finally, composites were prepared with different concentrations of pectin, calcium and fibers (obtained from young leaves of *Typha domingensis*) also with concentrations below gelation. After the satisfactory development of the adapted ice template system, followed by the preparation of the new materials, the selection of the best materials (gels, nanocomposites and composites) was carried out, these were conditioned to compression tests, in addition to being also morphologically characterized. The pre-selected solutions of gels and nanocomposites were tested on porous structures, thus forming pore structures within the pore, these were morphologically characterized; in order to possible application in cell growth. Among all the formulations prepared, after compression test (mechanical strength) and morphological characterization, the best mechanically obtained materials were the weak composites (improved 17,4 times in breaking strength compared to the weak gel), medium (improved 32,2 times in relation to the medium gel) and strong (improved 14,7 times in relation to the strong gel), the best formulation for the formation of pore structures within the pore was that of the gel called very weak, as this diffused porous material forming the expected structure.

**Keywords:** Gels, nanocomposites, composites, pores within pores, ice template.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivos.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Pectina.....	22
2.1.1 Fonte Primária de Pectina .....	22
2.1.2 Estrutura da pectina .....	24
2.1.3 Propriedades e Aplicações das Pectinas.....	26
2.1.4 Produção de Pectina .....	27
2.1.5 Géis de Pectina .....	29
2.2 Nanofibrila de celulose (NFC) .....	31
2.2.1 Nanocompósito de Matriz Polimérica.....	33
2.3 Taboa .....	35
2.3.1 Biocompósito de Matriz Polimérica .....	36
2.4 <i>Ice template</i> .....	37
2.4.1 Propriedades e Aplicações dos Materiais Porosos .....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Seleção do material a ser utilizado como isolante.....	43
3.1.1 Variação da temperatura dentro da caixa isolante .....	45
3.1.2 Registro do tempo de congelamento das amostras no sistema de refrigeração.....	46
3.2 Gel .....	46
3.2.1 Varredura utilizando o congelador – Preparação dos géis.....	46
3.2.2 Segunda varredura .....	47
3.2.3 Massa Inicial, Massa Final e Rendimento dos géis.....	48
3.2.4 Seleção dos géis .....	48
3.2.5 Método de secagem dos géis - Liofilização .....	49
3.3 Formação de gel dentro de estruturas porosas - poros dentro de poros.....	49
3.4 Nanocompósitos .....	50
3.4.1 Varredura .....	50
3.4.2 Massa Inicial, Massa Final e Rendimento dos nanocompósitos.....	50
3.4.3 Seleção dos nanocompósitos .....	51
3.4.4 Métodos de secagem dos nanocompósitos.....	52
3.5 Formação de nanocompósito dentro de estruturas porosas (poros dentro de poros).....	52
3.6 Compósito.....	52
3.6.4 Varredura .....	52
3.7 Caracterização morfológica.....	53
3.7.1 Microscopia óptica (MO).....	53
3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.7.3 Microscopia de força atômica (AFM) .....	54

3.8 Caracterização Mecânica .....	55
3.8.1 Ensaio de compressão nos géis e nanocompósitos.....	55
3.8.2 Ensaio de compressão nos compósitos.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	57
4.1 Seleção do material a ser utilizado como isolante.....	57
4.1.1 Variação da temperatura dentro da caixa isolante .....	58
4.2 Registro do tempo de formação (congelamento) dos géis no sistema de refrigeração.....	60
4.3 Gel.....	63
4.3.1 Varredura.....	63
4.4.2 Segunda varredura .....	68
4.5 Secagem dos géis .....	70
4.6 Caracterização Morfológica.....	71
4.6.1 Microscopia óptica dos géis .....	71
4.6.1.1 Amostras de géis secadas a temperatura ambiente, em dessecador, em estufa e sob liofilização.....	71
4.7 Microscopia eletrônica de varredura .....	76
4.7.1 Géis secos em estufa .....	76
4.7.2 Géis secos por liofilização .....	77
4.8 Caracterização Mecânica .....	79
4.8.1 Ensaio de compressão .....	79
4.7 Formação do gel (poros) dentro de estrutura porosa .....	81
4.9 Caracterização Morfológica.....	83
4.9.1 Microscopia óptica em estruturas porosas .....	83
4.9.1.1 Géis de estruturas porosas secos a temperatura ambiente.....	83
4.9.1.2 Géis dentro de estruturas porosas secos por liofilização .....	85
4.9.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	87
4.9.2.1 Poros dentro de poros secos por liofilização .....	87
4.10 Nanocompósito .....	89
4.10.1 Nanofibrila de celulose – NFC.....	89
4.10.2 Varredura.....	91
4.11 Secagem dos nanocompósitos .....	96
4.12 Caracterização Morfológica.....	97
4.12.1 Microscopia de força atômica.....	97
4.13 Caracterização Mecânica.....	99
4.13.1 Ensaio de compressão dos nanocompósitos .....	99
4.14 Formação do nanocompósito (poros) dentro de estrutura porosa.....	101
4.14.1 Microscopia óptica em nanocompósitos dentro de estruturas porosas secos a temperatura ambiente.....	101
4.14.2 Microscopia óptica em nanocompósitos dentro de estruturas porosas secos por liofilização.....	103
4.14.3 Microscopia eletrônica de varredura em nanocompósitos dentro de estruturas porosa .....	105
4.15 Compósito.....	105
4.15.1 Varredura.....	108
4.15.2 Caracterização Mecânica.....	109
5. CONCLUSÕES.....	116

6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de pectina em algumas frutas .....	28
Tabela 2: Amostras “forte”, “fraca”, “média” e “muito fraca” selecionadas.....	48
Tabela 3: Amostras “forte”, “fraca”, “média” e “muito fraca” selecionadas.....	51
Tabela 4: Tensão máxima e deformação específica para os géis selecionados.....	81
Tabela 5: Tensão máxima e deformação específica dos nanocompósitos selecionados .....	100
Tabela 6: Composição dos compósitos .....	107

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Modelo da parede celular primária. ....	23
Figura 02: Estrutura da fibra lignocelulósica com as divisões das paredes celulares do vegetal.....	24
Figura 03: Estrutura geral da pectina. Ilustração das ramificações laterais (A); cadeia principal de ácido poligalacturônico com grupos carboxílicos metilados destacados em vermelho (B). ....	25
Figura 04: Representação da estrutura formada entre íons de cálcio e as unidades galacturônicas da pectina.....	30
Figura 05: Nanofibrilas de celulose. ....	32
Figura 06: Ilustração do método de <i>ice template</i> , sendo: (A) Etapas do <i>freeze casting</i> : (a) solução polimérica na fase líquida; (b) crescimento dos cristais de gelo e aumento da concentração do soluto entre os gelos formados; sublimação do solvente, a estrutura do material formado mantém-se inalterada mesmo após remoção do gelo. (B) Diagrama esquemático do princípio do <i>freeze casting</i> . ....	38
Figura 07: Etapas de formação de materiais porosos. (A) Congelamento multidirecional e (B) unidirecional. As setas indicam o sentido que ocorre a troca de calor. ....	39
Figura 08: Dimensões das caixas. (A) Vista superior da caixa de PP, (B) Vista superior da caixa de papelão, (C) Vista interna da tampa da caixa de Isopor e (D) Vista Interna da parte inferior da caixa de Isopor.....	44
Figura 09: Posições em que foram colocados os termostatos digitais, dentro da caixa isolante.....	45
Figura 10: Garra de compressão adaptada. ....	55
Figura 11: Imagens da caixa de papelão com isopor (A) e da caixa de PP (B), com os termostatos nas posições em que foram realizados os ensaios. ....	57
Figura 12: Gráfico de monitoramento das temperaturas médias da caixa de PP e da caixa de isopor e papelão.....	58
Figura 13: Monitoramento da temperatura em diferentes posições internas da caixa de isopor com papelão, (A) e (B).....	59
Figura 14: Monitoramento do congelamento da água e formação do gel muito fraco ao longo do tempo.....	61
Figura 15: Varredura dos géis formados e destaque dos melhores géis (fortes) em vermelho. 64	
Figura 16: Gráfico das médias das massas iniciais dos géis em diferentes concentrações. Em destaque os géis com maiores massas iniciais, coloração azul e preta.....	65
Figura 17: Gráfico das médias das massas finais dos géis em diferentes concentrações. Em destaque os géis com maiores massas finais, coloração azul e preta.....	65
Figura 18: Rendimento dos géis .....	66
Figura 19: Aspecto visual da segunda varredura. ....	68
Figura 20: Géis da primeira e segunda varredura juntos. Identificação dos géis selecionados para seguir com os demais testes. ....	69
Figura 21: Amostras de géis úmidos denominados “forte”, “médio”, “fraco” e “muito fraco”. ....	70
Figura 22: Imagens dos géis liofilizados. (A) Muito fraco, (B) fraco, (C) médio e (D) forte. ....	70

Figura 23: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis muito fraco secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm. ....	72
Figura 24: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis fraco secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm. ....	73
Figura 25: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis médio secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm. ....	74
Figura 26: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis forte secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm. ....	75
Figura 27: MEV das amostras de gel fraco (A), médio (B) e forte (C) secas em estufa com magnificação de 500 µm. ....	76
Figura 28: MEV das amostras de gel muito fraco (A), fraco (B), médio (C) e forte (D) secas por liofilização com magnificação de 500 µm. ....	78
Figura 29: Gráfico de ensaio de compressão dos géis selecionados. (A) Tensão e (B) deformação específica. ....	80
Figura 30: Sistema de preparo dos poros dentro de poros (A), esponja após liofilização (B). ....	82
Figura 31: Microscopia óptica em materiais porosos contendo géis dentro de seus poros e secas à temperatura ambiente. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo gel muito fraco. (D) Esponja contendo gel fraco. (E) Esponja contendo gel médio. (F) Esponja contendo gel forte. ....	84
Figura 32: Microscopia óptica em materiais porosos contendo géis dentro de seus poros e secados por liofilização. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo gel muito fraco. (D) Esponja contendo gel fraco. (E) Esponja contendo gel médio. (F) Esponja contendo gel forte. ....	86
Figura 33: MEV das amostras de poro dentro de poro. (A) somente estrutura porosa, (B) somente pectina, (C) poro (muito fraco) dentro de poro e (D) poro (fraco) dentro de poro. ....	88
Figura 34: Imagem de AFM das NFC's. ....	90
Figura 35: Varredura dos nanocompósitos formados. Região vermelha destacando os nanocompósitos fortes. ....	91
Figura 36: Gráfico das médias das massas iniciais dos nanocompósitos em diferentes concentrações. ....	92
Figura 37: Gráfico das médias das massas finais dos nanocompósitos em diferentes concentrações. ....	93
Figura 38: Rendimento dos nanocompósitos. ....	94
Figura 39: Imagem dos nanocompósitos selecionados. ....	95
Figura 40: Identificação dos nanocompósitos selecionados no gráfico de varredura. .	96
Figura 41: Imagens dos nanocompósitos liofilizados. (A) Muito fraco, (B) fraco, (C) médio e (D) forte. ....	96
Figura 42: Imagens de AFM dos líquidos presentes nos <i>ependorf's</i> pós descongelamento dos nanocompósitos. (A) Muito fraco e (B) fraco. ....	97
Figura 43: Gráficos de compressão dos nanocompósitos selecionados. (A) Tensão e (B) deformação específica. ....	99

Figura 44: Microscopia óptica em materiais porosos contendo nanocompósito dentro de seus poros e secos a temperatura ambiente. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo nanocompósito muito fraco. (D) Esponja contendo nanocompósito fraco. (E) Esponja contendo nanocompósito médio. (F) Esponja contendo nanocompósito forte. ....	102
Figura 45: Microscopia óptica em materiais porosos contendo nanocompósitos dentro de seus poros e secos por liofilização. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo nanocompósito muito fraco. (D) Esponja contendo nanocompósito fraco. (E) Esponja contendo nanocompósito médio. (F) Esponja contendo nanocompósito forte. ....	104
Figura 46: Foto da taboa, <i>Typha domingensis</i> . Imagem tirada no local da coleta, dia 26 de maio de 2011 na região de Sorocaba, SP - Brasil. ....	106
Figura 47: Imagem dos compósitos preparados . (A) <i>Eppendorf</i> da esquerda contendo fibras jovens e da direita contendo fibras senescentes, (B) compósito contendo fibras jovens após secagem em estufa 60°C. ....	107
Figura 48: Varredura dos compósitos formados. Em destaque (vermelho) estão os compósitos fortes. ....	109
Figura 49: Tensão dos compósitos .....	110
Figura 50: Deformação dos compósitos .....	111
Figura 51: Ensaio de compressão dos compósitos. (A) Tensão e (B) deformação específica. ....	112
Figura 52: Ensaio de compressão com todos os géis, nanocompósitos e compósitos selecionados. (A) Tensão e (B) deformação específica. ....	113



**LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<b>NFC</b>	Nanofibrila de celulose
<b>HG</b>	Homogalacturonana
<b>RG-I</b>	Ramnogalacturana I
<b>RG-II</b>	Ramnogalacturana II
<b>XGA</b>	Xilogalacturonana
<b>ARA-I</b>	Arabinogalactana I
<b>ARA-II</b>	Arabinogalactana II
<b>AGPs</b>	Arabinogalactanas-proteínas
<b>AM</b>	Alta metoxilação
<b>GE</b>	Grau de esterificação
<b>BM</b>	Baixa metoxilação
<b>PUC</b>	Pontifícia Universidade Católica
<b>PU</b>	Poliuretana
<b>UFSCar</b>	Universidade Federal de São Carlos
<b>UNESP</b>	Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho
<b>LME</b>	Laboratório de Microscopia Eletrônica
<b>LNNano</b>	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
<b>CNPEM</b>	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
<b>MO</b>	Microscopia Óptica
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>USP</b>	Universidade de São Paulo
<b>CTI</b>	Centro de tecnologia da informação Renato Archer
<b>AFM</b>	Microscopia de Força Atômica
<b>PP</b>	Polipropileno

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria de alimentos a capacidade de formar géis apresentada por alguns biopolímeros, como a pectina, permite sua aplicação como espessantes de geleias, por exemplo. Os géis aquosos porosos devem necessariamente apresentar zonas de junção entre as moléculas do polímero, as quais estão relacionadas com a união entre duas cadeias poliméricas formadas por uma única ligação covalente ou uma combinação entre diversas ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre as cadeias (FRACASSO, 2015).

Os géis porosos de pectina são geralmente homogêneos, formadores de uma malha rica em água (FRACASSO, 2015), os poros, por sua vez, são cavidades dentro de um material que, em alguns casos, podem fragilizá-lo por caracterizarem uma descontinuidade. Em outros casos, sua presença pode favorecer diversas aplicações, tais como o carvão ativo, os biomateriais porosos utilizados em próteses ou em reparos e preenchimentos de tecidos ósseos, os catalisadores automotivos; dentre outras aplicações (SANTOS et al, 2016). O poro geralmente é preenchido com ar, o que torna o material menos denso. As aplicações para materiais porosos têm relação com o tipo de poro que a estrutura apresenta, ou seja, diferentes porosidades têm diferentes aplicações (GONÇALVES, 2018).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros são classificados em microporos, quando há poros com diâmetro que não excede 2 nm; mesoporos para poros com diâmetro entre 2 e 50 nm; e macroporos quando apresentam poros com diâmetro maior do que 50 nm (AMGARTEN, 2006).

Uma das técnicas utilizadas para a produção de materiais porosos é o *ice template*, ou *freeze-casting*, que utiliza o congelamento para obtenção destes materiais (DEVILLE, 2008).

A proposta deste trabalho foi desenvolver um processo de formação do gel similar ao do *ice template*, substituindo o *cold finger* pelo resfriamento em congelador doméstico. Neste processo a solução a ser gelificada foi

condicionada ao resfriamento em um congelador doméstico; este tem a vantagem de apresentar baixo custo em relação ao *cold finger*, além de ser de fácil acesso. Trata-se de uma metodologia que envolve um resfriamento lento, o que se opõe ao método convencional (*cold finger*, resfriamento rápido), e possibilita a formação de um gel puro.

No início do resfriamento ocorre a formação inicial de gelo (cristalização da água), esta ocorre na parte próxima à superfície do recipiente, resultando no aumento da concentração dos solutos (pectina e cálcio) na região central; o que possibilita a reticulação do biopolímero com um cátion bivalente, formando o gel de pectina. É através do resfriamento lento que é possível aumentar a concentração do gel a ser formado. Com o passar do tempo há maior concentração de gelo e este começa a perfurar o gel recém-formado, criando os poros multidirecionais. Por fim, com o resfriamento contínuo, há o congelamento total do sistema. O processo de resfriamento deve ser lento o suficiente para que ocorra esta difusão total dos solutos, permitindo sua reticulação e formação de um material poroso. Após o descongelamento o gel permanece estável e puro (GONÇALVES, 2018).

O projeto foi realizado utilizando formulações de pectina e cálcio bivalente em concentrações abaixo da necessária para que não ocorresse a gelificação em temperatura ambiente. As formulações mantiveram uma solução homogênea, em situação de pré-reticulação, o que possibilitou a permeação em sistemas porosos (esponja), formando estruturas de poros dentro de poros. Também foram desenvolvidas formulações de nanocompósito formadas por pectina, cálcio e nanofibrila de celulose (NFC); a fim de obter nanomateriais que apresentassem melhorias na resistência mecânica quando comparado ao gel (material polimérico sem reforço); uma vez que os NFC's apresentam ótimas propriedades mecânicas; possibilitam a obtenção de materiais mais leves; além de se tratarem de um material estável (SAMIR et al., 2005, SILVA et al., 2009; NECHYPORCHUK et al., 2016 (a)). Além dos nanocompósitos foram preparados também compósitos (pectina, cálcio e fibra de taboa jovem),

estes também foram avaliados quanto a resistência mecânica; a fim de selecionar o melhor compósito.

A pectina (biopolímero) foi selecionada em função de apresentar-se como alternativa para agregação de valores aos resíduos sólidos vegetais, associado à possível minimização de seu volume a ser descartado, e por formar a estrutura de “*egg-box*” com o cálcio, possibilitando a formação de géis. As NFC’s são materiais comerciais que já são aplicadas vastamente em nanocompósitos e as fibras de taboa foram utilizadas por ser um material que já foi estudado e caracterizado em um trabalho anterior a este (CÉSAR, 2015).

## 1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu no desenvolvimento de uma adaptação da técnica de *ice template*, utilizando o congelador de uso doméstico sem sistema *frost-free* em detrimento do uso do *cold finger* (método tradicional).

Objetivou-se preparar e avaliar a formação dos géis porosos de pectina a partir do método adaptado de *ice template* desenvolvido. Bem como, selecionou-se quatro formulações dos géis para preparo das estruturas de poros dentro de poros. Todos os géis selecionados foram caracterizados mecanicamente e morfologicamente.

Preparou-se e avaliou-se a formação dos nanocompósitos porosos (pectina, cálcio e NFC) utilizando o método adaptado de *ice template*. Também foram selecionadas quatro formulações dos nanomateriais e estas foram analisadas quanto a propriedade mecânica (ensaio de compressão) e quanto a características morfológicas. Também se preparou estruturas de poros dentro de poros utilizando os nanomateriais pré-selecionados.

Por fim, foram desenvolvidos compósitos porosos (pectina, cálcio e fibra da taboa) utilizando o método desenvolvido. Foram selecionadas quatro

concentrações que apresentaram melhores resistências mecânicas se comparado aos géis sem reforço e aos nanocompósitos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Pectina**

Substâncias pécticas são macromoléculas glicosídicas de alta massa molar que formam o maior componente da lamela média, que constitui em uma fina camada de material adesivo extracelular entre as paredes primárias de células de vegetais superiores (UENOJO e PASTORE, 2007).

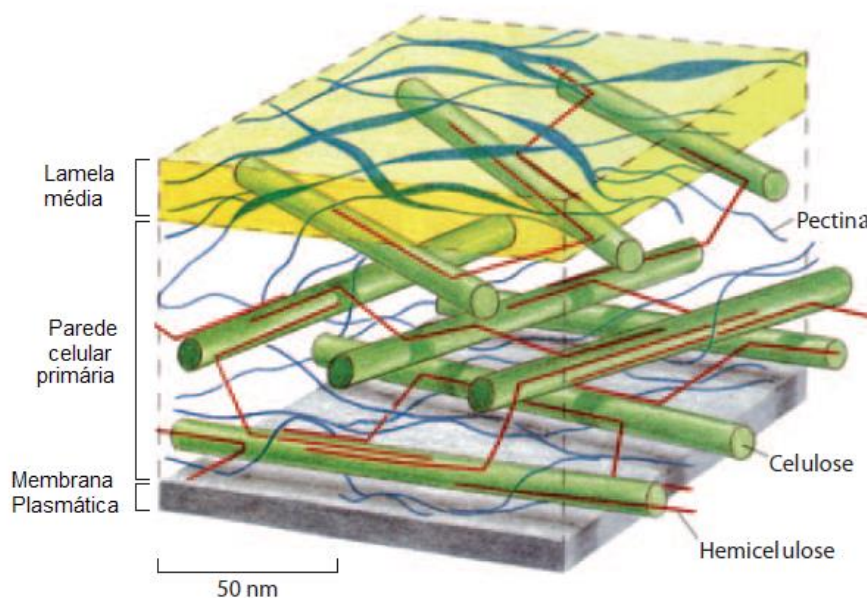
A ocorrência de substâncias pécticas com diferentes solubilidades e métodos de extração é conhecida desde 1848, quando Fremy informou a comunidade da existência de um precursor péctico insolúvel em água, denominado posteriormente de protopectina, por Tschirch (CANTERI et al., 2012; JOSLYN e DEUEL, 1963; CHAN et al., 2017).

Inicialmente, a pectina era considerada como uma pequena estrutura cíclica. Smolenski, em 1923, foi o primeiro a sugerir que a pectina era um polímero complexo, as análises de raios-X comprovaram esta hipótese, e passaram a comparar a estrutura da pectina com a da celulose. Na década de 30, se discutia a dificuldade em estabelecer estudos comparativos quanto à composição, ao tipo e à distribuição dos compostos pécticos em vegetais, devido aos diferentes métodos de extração e análises utilizadas (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993).

#### **2.1.1 Fonte Primária de Pectina**

As pectinas encontram-se presentes nas paredes celulares das plantas (Figura 01), tornando-as mais flexíveis, além de unir as microfibrilas unidirecionais de celulose através de interações iônicas com o cálcio (THOMAS et al., 2011; FOULK et al., 2011; WANG, et al, 2018).

Figura 01: Modelo da parede celular primária.



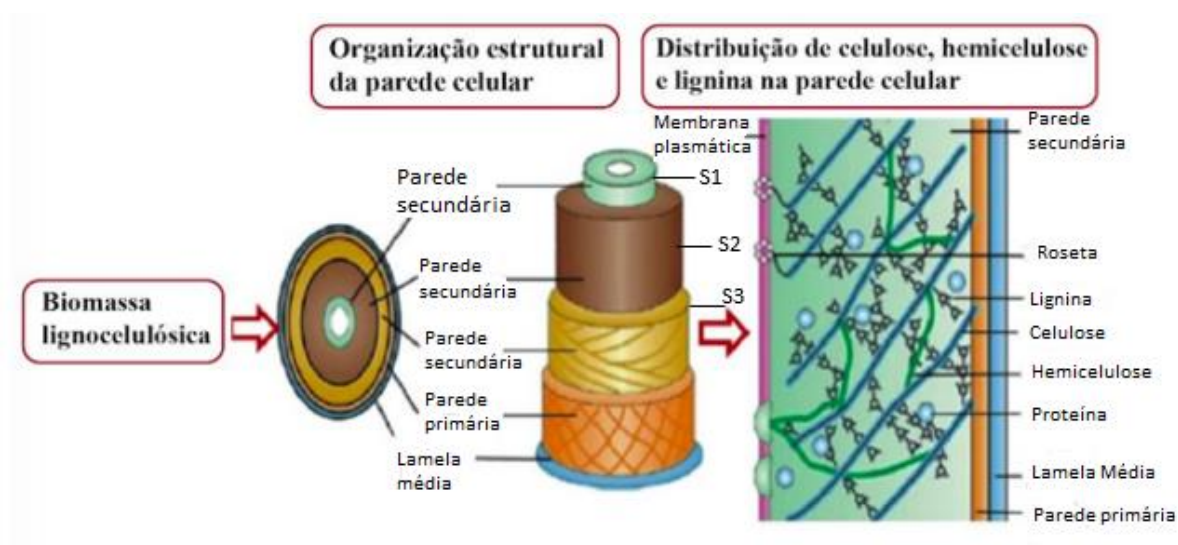
Fonte: SCHELLER e ULVSKOV, 2010.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina (Figura 01). As características estruturais das fibras estão relacionadas com a natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA et al., 2009; BRAYBROOK e JONSSON, 2016). Outros componentes também presentes, porém em menores quantidades, são os compostos inorgânicos e moléculas extratáveis em solventes orgânicos; dentre estes se encontram as pectinas, os carboidratos simples, os terpenos, os alcalóides, as saponinas, os polifenólicos, as gomas, as resinas, as gorduras e as graxas, entre outros (SILVA et al., 2009; MOHANTY et al., 2000; BRAYBROOK e JONSSON, 2016).

A organização da fibra lignocelulósica está ilustrada na Figura 02; cada fibra é constituída por uma parede primária fina, que é inicialmente depositada durante o crescimento das células. Estas circundam a parede secundária; a qual, por sua vez é constituída por três camadas S1, S2 e S3; a camada intermediária S2 determina as propriedades mecânicas da fibra, sendo esta constituída por microfibrilas helicoidais formadas por longas cadeias de

celulose e organizadas no sentido da fibra (SILVA et al., 2009; WANG et al., 2018; BRAYBROOK e JONSSON, 2016).

Figura 02: Estrutura da fibra lignocelulósica com as divisões das paredes celulares do vegetal.



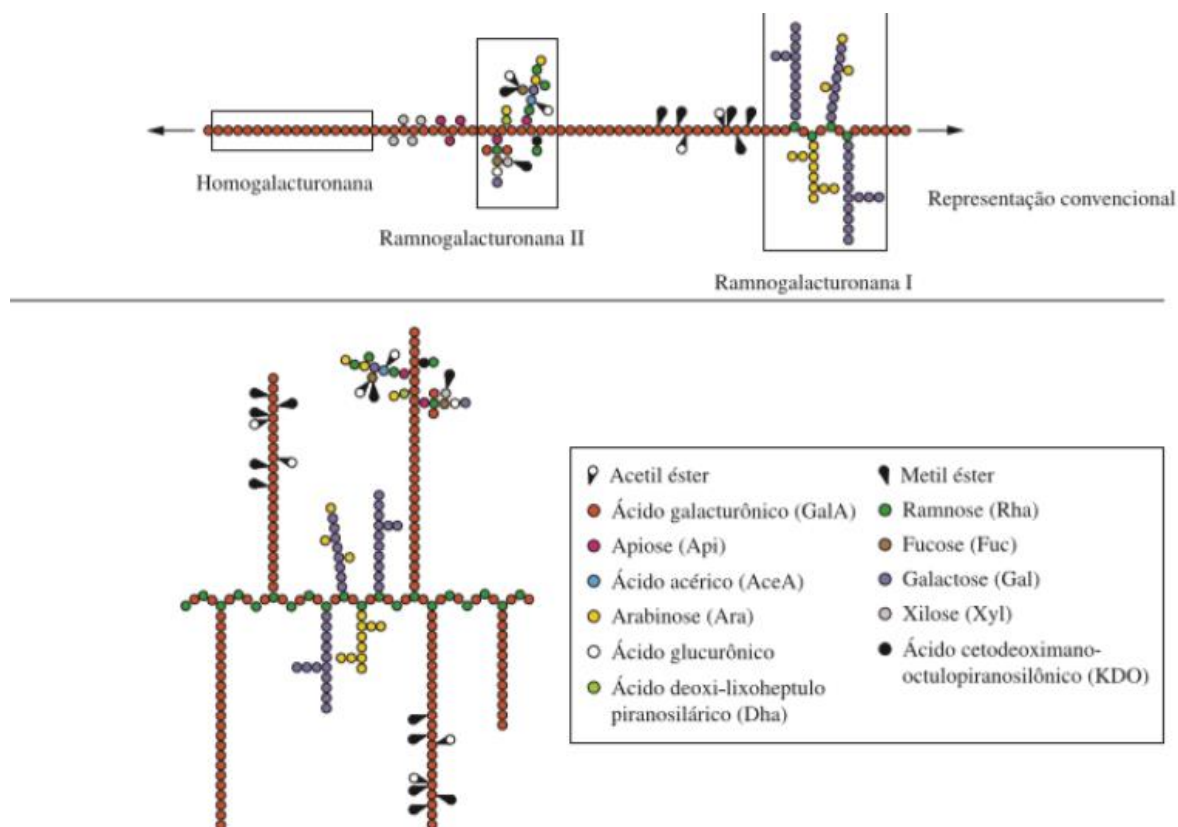
Fonte: PEREIRA, 2016.

### 2.1.2 Estrutura da pectina

Pectinas são polissacarídeos altamente heterogêneos, seus precursores são derivados do ácido poligalacturônico. A homogalacturonana (HG) é uma macromolécula linear constituída de ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  ácido D-galacturônico (Figura 03 (A)), com grau variável de grupos carboxilas metil esterificados. Esta estrutura corresponde a cerca de 60-65% do total da pectina (Figura 03 (B)) (SCHELLER e ULVSKOV, 2010; SEYFRIED et al, 2016).



Figura 03: Estrutura geral da pectina. Ilustração das ramificações laterais (A); cadeia principal de ácido poligalacturônico com grupos carboxílicos metilados destacados em vermelho (B).



Fonte: FRANCO, 2019.

O monômero pode ser parcialmente substituído por ligações  $\alpha(1\rightarrow2)$ L-ramanose levando à formação de uma nova estrutura denominada ramnogalacturana I (RG-I), que representa 20-35% da pectina. Outra pectina estrutural é a ramnogalacturana II (RG-II), trata-se do segmento estruturalmente mais complexo e compõe 10% da pectina (ANNAMALAI e SINGH, 2011, MOHNEN, 2008; BRANDÃO e ANDRADE, 1999; SEYFRIED et al, 2016).

A xilogalacturonana (XGA) é uma homogalacturona substituída com xilose ligada na posição 3. O grau de presença de XGA pode variar entre 25% (melancia) a 75% (maçã). Essa xilose pode ser adicionalmente substituída em

O-4 com outra xilose em ligação  $\beta$ , sendo mais prevalente em tecidos reprodutivos como frutas e sementes (VORAGEN et al, 2009; CANTERI et al, 2012). A arabinogalactana I (ARA-I) é composta por esqueleto  $\beta$ -D-Galp; resíduos de  $\alpha$ -L-Araf podem estar ligados às unidades galactosil na posição 3. A arabinogalactana II (ARA-II) está principalmente associada com proteínas (3-8%), também denominadas arabinogalactanas-proteínas (AGPs). A AG-II é composta de um esqueleto  $\beta$ -D-Galp 1 $\rightarrow$ 3, contendo curtas cadeias de [ $\alpha$ -L-Araf (1 $\rightarrow$ 6)  $\beta$ -D-Galp (1 $\rightarrow$ 6)] $_n$  onde  $n = 1, 2$  ou  $3$  (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993; MOHNEN, 2008; SEYFRIED et al, 2016).

### 2.1.3 Propriedades e Aplicações das Pectinas

Como há uma grande variedade de matérias-primas e fontes vegetais, existem também grandes diferenças no poder gelificante da pectina. A pectina comercial em pó pode ser classificada como de alta metoxilação (HM ou AM), com percentual de grupamentos esterificados na cadeia (grau de esterificação ou GE) superior a 50%. Porém, na prática, apresentam-se entre 50 e 75%, ou de baixa metoxilação (LM ou BM), com GE inferior a 50%, na prática entre 20 e 45%. Diferentes valores de metoxilação resultam em diferentes aplicações do biopolímero (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993; BRANDÃO e ANDRADE, 1999; PETKOWICZ et al., 2017).

As pectinas são comumente utilizadas na indústria de alimentos, no preparo de geleias, doces de frutas, produtos de confeitaria e sucos de frutas. Também são utilizadas como espessantes, texturizantes, emulsificantes ou estabilizantes de alimentos. Na área médica, a pectina apresenta fraca tendência laxativa e estimula o crescimento da microbiota no cólon; reduz o colesterol total pelo decréscimo da absorção do colesterol exógeno, em função do caráter hidrofóbico dos grupamentos metil éster; aumenta a excreção de ácidos biliares e reduz a reabsorção do mesmo no intestino e no fígado; reduz

o peso corporal pela imobilização de nutrientes nos intestinos; e promove o aumento da sensação de saciedade, diminuindo a atividade de certas enzimas, que leva à menor digestão e absorção (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993; VORAGEN, 2009; PETKOWICZ et al., 2017; NESIC et al., 2018).

Também pode ser utilizada em filmes biodegradáveis e comestíveis, em espumas e plastificantes, bem como em agentes de superfície para produtos médicos, em materiais para implantes biomédicos e liberação de fármacos (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993; VORAGEN, 2009; PETKOWICZ et al., 2017; NESIC et al., 2018).

#### **2.1.4 Produção de Pectina**

A produção de pectina desenvolveu-se no início do século XX, na Europa e nos Estados Unidos. A matéria-prima utilizada na época era principalmente o bagaço de maçã. Em 1940, cerca de 60% da pectina produzida no mundo era de bagaço cítrico, devido à abundância de matéria-prima gerada pela industrialização de sucos. No Brasil a produção iniciou-se em 1954. As principais indústrias mundiais produtoras de pectina, na atualidade são: Cargill, CPKelco, DuPont™ Danisco®, Herbstreith&Fox, Obipektin e Pektowin (CANTERI et al., 2012).

O processo de extração da pectina se divide em: extração do vegetal de origem em meio aquoso ácido; purificação deste líquido e por fim, isolamento da pectina por precipitação. Uma parte da pectina extraída permanece solúvel em água e a outra parte é insolúvel. A solubilização desta parte envolve processos físicos e químicos, os quais resultam na remoção de açúcares neutros da cadeia lateral, além da hidrólise de ligações ésteres. Na preparação de pectina em pó, o extrato líquido concentrado é tratado com solventes orgânicos ou alguns tipos de sais metálicos para precipitar o polímero (CANTERI et al., 2012; FRANCHI, 2016).

Mesmo ao se detectar uma grande quantidade de pectina em uma fruta, isto não é suficiente para qualificá-la como fonte comercial de pectina. As principais fontes para a extração comercial de pectina são: polpa de maçã e cascas de frutas cítricas (subprodutos da indústria de sucos), as quais dão origem a pectinas de alto grau de metoxilação. Na Tabela 1 encontram-se alguns exemplos de fontes das quais se pode extrair, considerando a concentração em sua base seca (%) e base úmida (%) (Food Ingredients Brasil, 2014; CANTERI et al., 2012; MESBAHI et al., 2005).

Tabela 1 – Teor de pectina em algumas frutas

<i>Frutas</i>	<i>Substâncias pécticas – Base úmida (%)</i>	<i>Substâncias pécticas – Base seca (%)</i>
Maçã	0,5 – 1,6	4,0 – 7,0
Bagaço de maçã	1,5 – 2,5	15,0 – 20,0
Polpa de beterraba	1,0	15,0 – 20,0
Polpa de cítricos	2,5 – 4,0	30,0 – 35,0
Casca de laranja	3,5 – 5,5	---
Tamarindo	1,7	---
Cenoura	0,2 – 0,5	10,0
Mamão papaia	0,7 – 1,0	---
Tomate	---	3,0
Girassol	---	25,0

Fonte: Pectinas – Propriedades e Aplicações, FOOD INGREDIENTS BRASIL, v. 29, p. 46-53, 2014. Disponível em: <[http://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060026332001464897653.pdf](http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060026332001464897653.pdf)>. Acesso em 29 dez. 2018.

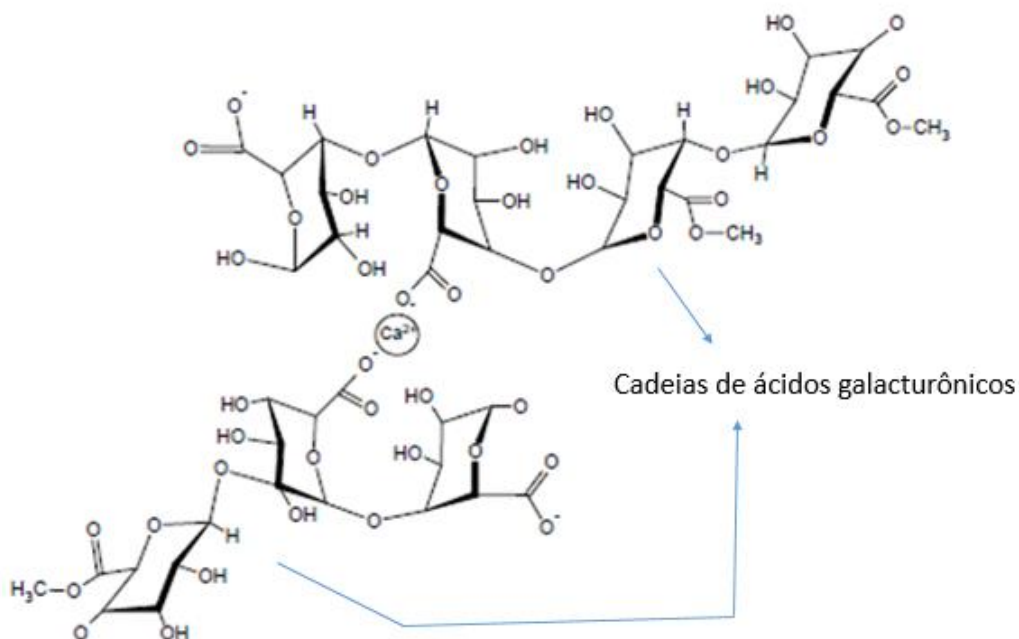
As substâncias pécnicas podem degradar-se por dois mecanismos químicos principais: a desesterificação, com liberação de metanol e formação de pectatos, em meio ácido (pH entre 1 a 3) e temperaturas inferiores a 10 °C; e o outro mecanismo denominado de despolimerização (diminuição do tamanho da cadeia polimérica), que pode acontecer por hidrólise (ácida ou enzimática) das ligações  $\alpha$  (1→4), ou por reações de  $\beta$ -eliminação, em temperaturas acima de 10 °C em meio ácido (CANTERI et al., 2012; SAKAI et al., 1993; MESBAHI et al., 2005; FRANCHI, 2016).

### 2.1.5 Géis de Pectina

Pectinas de baixa metoxilação, inferiores a 50%, formam géis através de uma reação com cálcio chamada de mecanismo “egg-box”. Esta formação ocorre através de uma forte interação entre o íon divalente e blocos de ácido galacturônico da pectina. A transição de solução para o estado de gel é um fenômeno importante, pois as propriedades viscoelásticas aumentam durante essa transição (NORZIAH et al., 2001; BRACCINI e PÉREZ, 2001; WANG et al., 2019).

A interação de cálcio com pectina de baixo GE, de acordo com a interpretação de difração de raios-X, sugere que as cadeias estejam alinhadas e apresentem configuração na forma de hélices com três unidades ácidas galacturônicas ao redor. Os íons cálcio são coordenados por três átomos de oxigênio em uma cadeia, e dois átomos de oxigênio pertencente à outra cadeia, enquanto as posições remanescentes na camada de coordenação com o cálcio são ocupadas por moléculas de água. Na pectina, o alinhamento das cadeias ocorre na forma de hélices com duas unidades galacturônicas por cada ciclo (ou volta), com as hélices mantidas unidas pela coordenação com o cálcio (Figura 04) (LIMA 2006; BRACCINI e PÉREZ, 2001; WANG et al., 2019; CELUS et al., 2018).

Figura 04: Representação da estrutura formada entre íons de cálcio e as unidades galacturônicas da pectina.



Fonte: LIMA, 2006.

Os géis de pectina são geralmente definidos como sendo um sistema bifásico; sendo uma fase o sistema contínuo (rede tridimensional com longas cadeias de ácidos pectínicos) e a outra fase a parte aquosa aprisionada (contínua ou finamente dispersa) (IGLESIAS e LOZANO, 2004; CANTERI et al., 2012; THAKUR et al., 1997). A capacidade de formação de géis pela pectina está relacionada: (i) quantidade de grupos polares livres (como as hidroxilas), (ii) estrutura tridimensional, (iii) pH, (iv) eletrólitos presentes no meio, (v) solubilidade e concentração da pectina na dispersão, (vi) massa molar, (vii) grau de metilação, (viii) distribuição dos grupamentos ao longo da cadeia pectica e (ix) composição das cadeias laterais (CANTERI et al., 2012; THAKUR et al., 1997; WANG et al., 2019). O GE e a massa molar da pectina têm influência nas propriedades do gel. O GE está relacionado com a

velocidade de formação do gel e a força do gel depende do tamanho da molécula. Molécula de baixa massa molar é incapaz de formar gel em qualquer condição (PAGAN e IBARZ, 1999; WANG et al., 2019).

É possível observar uma relação entre o poder gelificante, o grau de polimerização e a viscosidade intrínseca. Certos fatores, tais como presença de cadeias ou grupos laterais, alteram a relação entre a massa molar e o poder gelificante, pois estes atrapalham a interação dos grupos funcionais necessários para que ocorra a gelificação (IGLESIAS e LOZANO, 2004; CANTERI et al., 2012; THAKUR et al., 1997; WANG et al., 2019; CELUS et al., 2018).

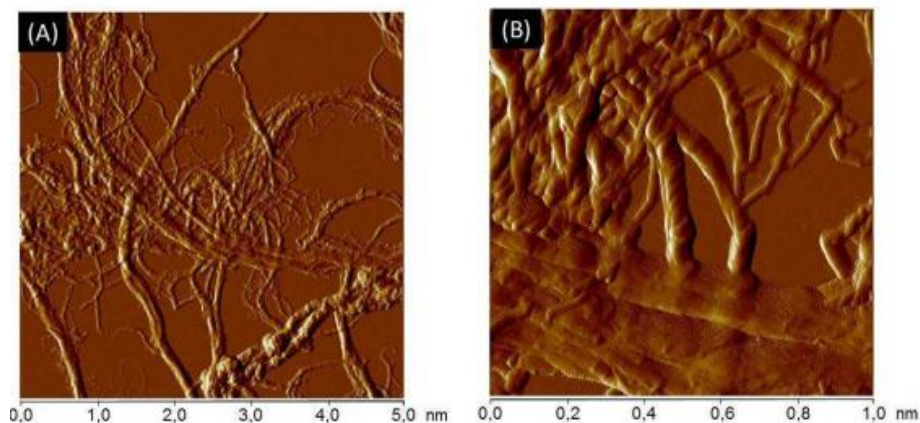
A massa molar das pectinas também pode variar de acordo com a fonte vegetal, matéria-prima e condições de extração. Valores citados na literatura encontram-se entre 20.000 a 360.000 g.mol<sup>-1</sup> e as amostras comerciais entre 35.000 e 120.000 g.mol<sup>-1</sup>. Pectinas de diferentes fontes não apresentam a mesma habilidade de formação de gel, uma vez que a capacidade de gelificação depende da massa molar e grau de esterificação, e estas variam de uma fonte para outra (CANTERI et al., 2012; THAKUR et al., 1997; WANG et al., 2019).

Além dos géis de pectina também serão desenvolvidos nanocompósitos e compósitos porosos, os nanomateriais serão preparados utilizando como fase reforço a nanofibrila de celulose e os compósitos utilizando a fibra da taboa (*Typha domingensis*).

## **2.2 Nanofibrila de celulose (NFC)**

As nanofibrilas de celulose (NFC's), ou microfibrilas de celulose, são definidas como partículas extensas e flexíveis, aparentam um aspecto de emaranhado de fibrilas, cuja variação de largura e comprimento médios são, respectivamente, 2 a 20 nm e de 5 a 20 µm (PEREIRA et al., 2014; XU et al., 2014; NECHYPORCHUCK et al., 2016 (b)). É possível observar NFC na Figura 05.

Figura 05: Nanofibrilas de celulose.



Fonte: SILVA, 2017.

Obtidas através da desintegração ou fibrilação de macrofibras de celulose, as NFC's são moderadamente degradadas, possuem elevada razão de aspecto e área superficial específica, além de grande resistência mecânica à tração, flexibilidade e plasticidade (AHOLA et al., 2008; NECHYPORCHUK et al., 2016 (a); NECHYPORCHUCK et al., 2016 (b)). As NFC's são constituídas tanto por domínios cristalinos, quanto por regiões amorfas (KUMODE, 2013; PEREIRA et al., 2014; NECHYPORCHUK et al., 2016 (a)).

A NFC foi isolada a partir de suspensões de fibras branqueadas realizada por intermédio de vigoroso cisalhamento mecânico, que foi inicialmente descrita por Herrick et al. (1983) e Turbak et al. (1983). Os autores denominaram a estrutura como celulose microfibrilada (*microfibrillated cellulose*), um material celulósico de elevado volume, extraído por processos de homogeneização nos quais as fibras eram abertas e desemaranhadas.

A manufatura de NFC's é realizada através de tratamentos mecânicos. Após a homogeneização preliminar da polpa celulósica branqueada, esta é submetida à moagem controlada. Este procedimento é principalmente executado com o auxílio de equipamentos como os homogeneizadores Gaulin® e GEA®, ou os moinhos Microfluidizer® e Masuko® (MISSOUM et al., 2013; CAMARGOS, 2016; NECHYPORCHUK et al., 2016 (a)).



O método consiste na desagregação das estruturas nanofibrilares da parede celular vegetal, em virtude do cisalhamento empreendido pelos discos de moagem (KUMODE, 2013). A polpa celulósica 2% (m/m) é deslocada entre um disco de moagem estático e outro disco móvel (NAKAGAITO e YANO, 2004; DU et al., 2019).

Em suspensão aquosa, as NFC's permanecem em um sistema emaranhado com alto teor de água, de modo a apresentar elevada viscosidade, mesmo a baixas concentrações (AHOLA et al., 2008; MISSOUM et al., 2013; DU et al., 2019). Missoum e colaboradores (2013) observaram que uma desvantagem das nanofibrilas se deve a sua alta hidrofiliabilidade, a qual pode limitar a utilização desse nanomaterial em revestimentos de papel ou em compósitos contendo matriz de polímeros petroquímicos (NFC's tendem a se agregar).

As NFC's têm sido extensivamente empregadas para a obtenção de nanocompósitos, especialmente devido a sua elevada resistência mecânica à tração e plasticidade (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2012; DU et al., 2019; LING et al., 2018).

### **2.2.1 Nanocompósito de Matriz Polimérica**

Nanocompósitos são definidos como materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes apresenta dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, na qual o segundo material, o reforço, se encontra disperso (ESTEVES et al., 2004). Estes materiais apresentam melhores propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas, menor densidade e menor permeabilidade a gases quando comparados com os compósitos tradicionais (GUIMARÃES, 2008; DUFRESNE, 2017).

Alguns nanocompósitos são obtidos pela incorporação física de *whiskers* ou nanofibrilas de celulose em matrizes poliméricas, podendo ser utilizado polímero sintético ou natural. As propriedades destes nanocompósitos dependem dos *whiskers* ou das NFC's, da matriz polimérica e da interação entre ambos (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009; DUFRESNE, 2017). As fibras nanométricas, as quais possuem área superficial elevada, podem interagir de forma mais efetiva com a fase matriz na região da interface (fibra/matriz) se comparado com os compósitos que possuem reforço de dimensões micrométricas (SILVA et al., 2009; DUFRESNE, 2017).

As técnicas de processamento interferem nas propriedades finais dos nanocompósitos de celulose, por isso devem ser consideradas as propriedades intrínsecas dos NFC's, bem como as suas características interfaciais (modificado ou não), a natureza da matriz polimérica (solubilidade, dispersibilidade e degradação), e as propriedades finais desejadas, tais como geometria e forma, a fim de se obter um nanocompósito homogêneo (HABIBI et al., 2010; SALAS e CARRILLO, 2017).

A utilização de matrizes hidrossolúveis facilita a formação dos nanocompósitos, uma vez que há a alta estabilidade da dispersão coloidal da NFC em meio aquoso. Também podem ser utilizados solventes orgânicos, mas é necessário o emprego de agentes dispersantes, como surfactantes, ou de NFC's com superfície modificada, o que tornaria estes reforços mais hidrofóbicos (SAMIR et al., 2005; SILVA et al., 2009; DUFRESNE, 2017; SALAS e CARRILLO, 2017).

Moreira (2010), desenvolveu um nanocompósito polimérico biodegradável utilizando pectina, amido e NFC. O autor obteve com este material, um aumento de permeabilidade ao vapor de água quando adicionado 5% de NFC; assim como um aumento na resistência à tração e no módulo elástico se comparado apenas à matriz; sem o uso de reforço.

Silva (2016), desenvolveu uma embalagem ativa contendo pectina, NFC e nisina; este novo material conseguiu inibir atividade microbiana e apresentou boas propriedades mecânicas devido ao reforço com NFC.

Devido às importantes propriedades da pectina e das NFC's, e estes nunca terem sido estudados a partir do desenvolvimento de um gel poroso, ainda mais obtido por uma técnica de baixo custo, fácil acesso (congelador doméstico sem sistema *frost-free*) e com congelamento lento; este projeto visa desenvolver e analisar este novo material (nanocompósito em gel poroso puro) visando aplicações comerciais.

Além dos nanocompósitos este projeto também objetivou-se desenvolver compósitos porosos utilizando como reforço as fibras jovens da taboa (*Typha domingensis*).

### 2.3 Taboa

Taboa possui nome científico de *Typha domingensis*, é uma angiosperma pertencente à família *Typhaceae*. É uma espécie rizomatosa, perene, que se reproduz por sementes e forma densos estandes em ecossistemas aquáticos, no qual podem se abrigar diversas espécies de organismos (SILVEIRA et al., 2007; LORENSEN et al., 2001; ASAEDA et al., 2005; BARRAGAN et al., 2019).

A *Typha sp* torna-se uma espécie dominante quando presente em comunidades de macrófitas aquáticas e, ao se decompor resulta em grandes quantidades de matéria orgânica (SILVEIRA et al., 2007; LORENSEN et al., 2001; ASAEDA et al., 2005).

É observado seu crescimento em áreas de lagos, reservatórios, canais de drenagem, varzeas e pântanos (LORENSEN et al., 2001; NELSON, 2011; ASAEDA et al., 2005; OLIVEIRA, 2010; BARRAGAN et al., 2019). A *Typha sp* cresce em climas frios, temperados e tropicais e é uma espécie de planta que absorve metais pesados (ASAEDA et al., 2005; OLIVEIRA, 2010; BARRAGAN et al., 2019).

No Brasil, conhecida popularmente como taboa, é utilizada para confeccionar artesanatos e móveis (SILVEIRA et al., 2007; OLIVEIRA, 2010).

As fibras que serão utilizadas neste trabalho foram extraídas das partes centrais das folhas da taboa, este material foi caracterizado morfológicamente e termicamente em um trabalho anterior realizado por Cesar e colaboradores (2015).

### **2.3.1 Biocompósito de Matriz Polimérica**

Biocompósitos com matriz de biopolímeros são provenientes de fonte natural, formados basicamente por materiais de origem vegetal ou animal. Nas últimas décadas, diferentes biocompósitos e blendas foram produzidos, a fim de se obter melhores propriedades mecânicas, potencializando seu desempenho físico-químico (SILVA et al, 2009; SANTANA e KIECKBUSCH, 2013; PAIXÃO et al, 2019).

Uma das principais dificuldades dos biocompósitos são suas propriedades mecânicas de baixo desempenho, como observado em filmes de amido e pectina (LOPES et al., 2017; LARA-ESPINOZA et al., 2018). A fim de melhorar as propriedades mecânicas, tem-se utilizado reforço de fibras lignocelulósicas, produzindo compósitos e nanocompósitos com bons desempenhos mecânico (MACHADO et al, 2014; SILVA et al, 2009).

Segundo Kasliwal e Jones (2005), o uso de fibras naturais como reforço em matrizes termoplásticas geralmente é benéfico por causa da sua disponibilidade, capacidade de renovação e boa relação entre resistência/peso. Como resultado desses fatores, compósitos reforçados com fibras naturais tem sido estudado, a fim de realizar a troca dos termoplásticas convencionais, como PP, PE e PVC, pelos biopolímeros. Esses compósitos são potencialmente aplicáveis em pisos, componentes de mobília, batentes de portas, assoalhos para sistemas de construção usando estruturas leves e paletes para armazenamento.

No presente trabalho objetiva-se desenvolver um compósito com melhores propriedades mecânicas quando comparado com o gel polimérico. Tanto o gel, quanto o nanocompósito e compósito são materiais que serão desenvolvidos utilizando a técnica de *ice template* adaptada.

#### **2.4 *Ice template***

A água, quando submetida a baixas temperaturas (abaixo de 0°C) cristaliza-se dando origem à estrutura do gelo (LIBBRETCH, 2017). Inicialmente há a formação de sítios de nucleação do gelo; em seguida há a etapa de crescimento dos cristais, onde novas moléculas são difundidas; após o período inicial, a nucleação e a cristalização ocorrem simultaneamente. Durante esta transição de fase das moléculas de água ocorrem as quebras de ligações de hidrogênio, que resultam no aumento da energia interna das moléculas de água em difusão, provocando um processo exotérmico, ou seja, liberando calor ao sistema (COLLA e PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2003; DEVILLE, 2010).

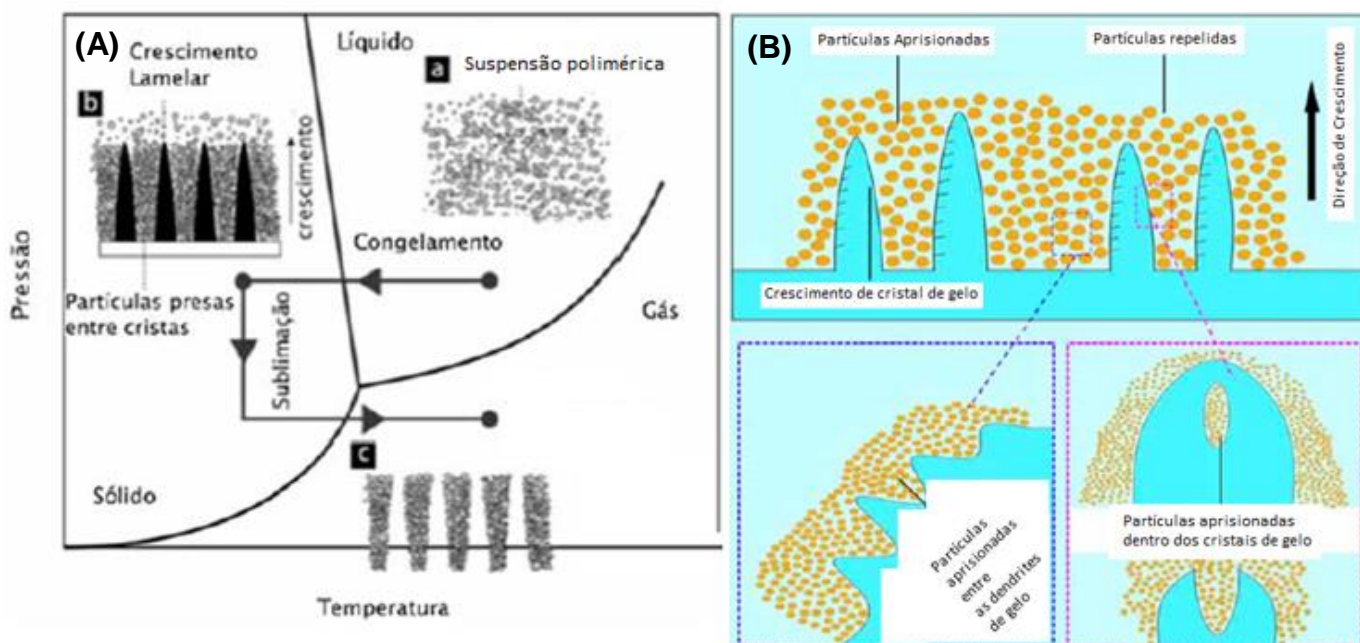
O congelamento sofre influência de fatores físicos e químicos. O tempo de congelamento muda de acordo com as substâncias presentes no solvente e também devido ao tamanho de partículas dispersas no meio (LIU; BUTTON, 2013). As substâncias dispersas na água, durante a formação de gelo, alteram a taxa de resfriamento devido à sua diferente capacidade calorífica, o que resulta na oscilação de temperatura de congelamento se comparado ao solvente puro (DEVILLE, 2010; BIGLIA et al., 2016).

Libbrecht (2017), estudou a influência de partículas na formação do gelo e, a partir das suas análises, ele concluiu que a presença de solutos em soluções aquosas altera o ponto de congelamento, de acordo com a concentração da solução.

A técnica de *ice template*, envolve o uso de cristais de gelo para a produção de materiais porosos cerâmicos. Trata-se de um método simples e de baixo impacto ambiental (MORITZ e RITCHER, 2007; LIU et al., 2016).

O método de *ice template*, considerando o preparo de materiais porosos cerâmicos, consiste em quatro etapas, que são: preparo da dispersão de cerâmicos (adição de solutos não-voláteis, co-solventes, particulados cerâmicos); congelamento em condições controladas (congelamento rápido); sublimação do solvente, para a formação dos poros vazios; e por fim, sinterização dos cerâmicos (YOON et al., 2007). Esta etapa é responsável pela aglutinação das partículas do material, mantendo assim sua estrutura (Figura 06 (A)). Neste método, por se tratar de um congelamento rápido, não há tempo suficiente para todo o soluto difundir e algumas partículas são aprisionadas dentro dos cristais de gelo, conforme ilustrado na Figura 06 (B).

Figura 06: Ilustração do método de *ice template*, sendo: (A) Etapas do *freeze casting*: (a) solução polimérica na fase líquida; (b) crescimento dos cristais de gelo e aumento da concentração do soluto entre os gelos formados; sublimação do solvente, a estrutura do material formado mantém-se inalterada mesmo após remoção do gelo. (B) Diagrama esquemático do princípio do *freeze casting*.



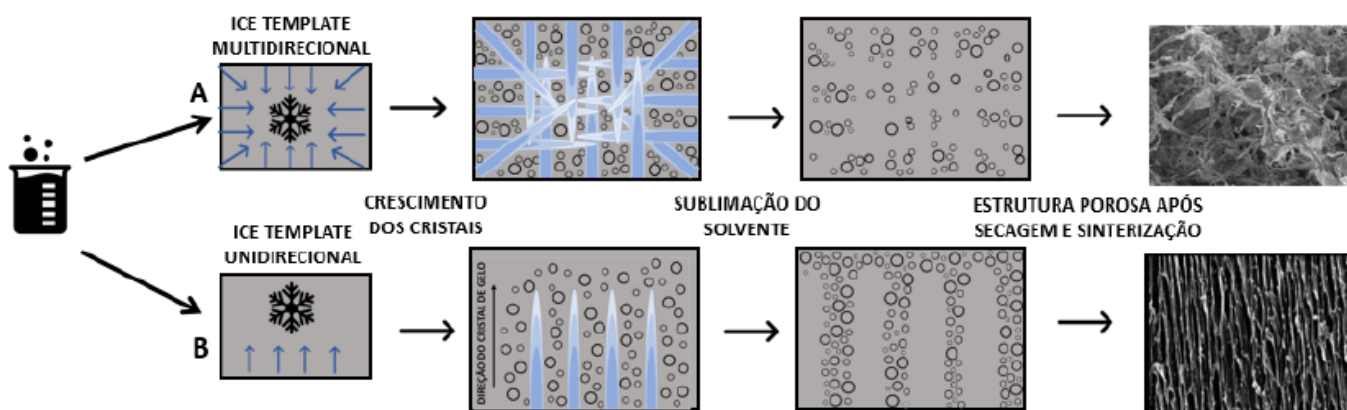
Fonte: MARÇAL e LOURO, 2016; adaptado.

Para criar diferentes morfologias de poros, geralmente utilizam-se solutos não voláteis ou co-solventes, resultando em alterações durante o

congelamento (LIU et al, 2016), que interferem tanto na nucleação do gelo, quanto na sua cinética de crescimento (DEVILLE, 2010).

A direção em que ocorre a troca de calor entre o sistema que será congelado e o ambiente com menor temperatura também é um fator que pode influenciar na morfologia do material poroso. Por exemplo, na bandeja de água que se coloca no congelador para formar gelo, a água troca calor com o meio de menor temperatura (o congelador) por todas as direções, portanto o crescimento do gelo será multidirecional (Figura 07 (A)). Quando o sistema a ser congelado é colocado em um ambiente com isolamento térmico, a troca de calor acontece em apenas uma direção e o congelamento deverá ser unidirecional (Figura 07 (B)) (ZHU et al., 2013; GONÇALVES, 2018).

Figura 07: Etapas de formação de materiais porosos. (A) Congelamento multidirecional e (B) unidirecional. As setas indicam o sentido que ocorre a troca de calor.



Fonte: GONÇALVES, 2018.

Para o congelamento unidirecional geralmente é utilizado um equipamento chamado *cold finger*. Este aparelho é composto por um cilindro, onde é colocada a solução a ser congelada. Este molde fica em cima de um outro cilindro de cobre, que por sua vez está acima de um banho de nitrogênio líquido. Para controlar as taxas de resfriamento há resistências acopladas ao cilindro de cobre, permitindo controlar a troca de calor e, portanto, a

temperatura do sistema (WEGST et al, 2010; GONÇALVES, 2018). Este método possui uma etapa de resfriamento rápida que pode resultar no aprisionamento de gel ou solução dentro do gelo formado. O presente projeto terá uma etapa de congelamento lenta que permitirá a difusão do soluto para fora do gelo formado, assim obtendo um material poroso puro.

#### **2.4.1 Propriedades e Aplicações dos Materiais Porosos**

Dentre as propriedades de um material poroso destacam-se a menor densidade, porosidade, distribuição de poros, interconectividade, capilaridade do material e propriedades mecânicas (ZUO et al., 2008). A resistência dos materiais porosos sofre influência do tamanho dos poros, sendo que poros menores conferem maior resistência à compressão. A direção dos poros também influencia nas propriedades mecânicas de um material, poros unidirecionais, por exemplo, por apresentarem uma direção definida têm um comportamento anisotrópico (DEVILLE, 2010).

Pelekani e Snoeyink (2000) observaram a competição entre o azul de metileno e a atrazina durante a adsorção em poros de carbono de diferentes tamanhos. Quanto maior a distribuição de tamanho dos poros, menor foi a taxa de adsorção, mostrando a importância da área superficial de materiais porosos em fenômenos de superfície.

Interconectividade, que é a quantidade de sobreposição entre poros, é considerada um importante parâmetro estrutural, o qual pode afetar o desempenho biológico de um material, influenciando a permeação de fluidos, a migração celular e crescimento de tecido (MOORE et al., 2004; GONÇALVES, 2018; ROQUE, 2019).

A capilaridade também é uma característica importante para materiais porosos. Na natureza, o efeito capilar é usado por plantas e animais para transporte de água e nutrientes com base na estrutura de gradiente morfológico e/ou químico em várias escalas de comprimento (BAI et al., 2015). Bai e



colaboradores (2015) desenvolveram poros com estruturas de canais com gradiente e demonstraram que a estrutura tem comportamento capilar único que promove a auto-semeadura de células quando em contato com uma solução celular. Isto ocorre devido ao fluxo capilar espontâneo gerado a partir do gradiente das estruturas de canais. Segundo os autores este estudo possibilitará desenvolver estruturas “inteligentes” contendo poros que realizem funções biológicas imitando tecidos naturais.

Biomaterial é qualquer substância ou combinações de substâncias, sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (AZEVEDO et al., 2007). Os biomateriais podem ser classificados como passivos, que não possuem função específica; interativos, que promovem melhora de processos; ou bioativos, que liberam fármacos, células ou substâncias quando utilizados (PAUL e SHARMA, 2004). Considerando a classe de biomateriais e o conceito de *ice template*, é possível desenvolver materiais porosos e com canais direcionais, a fim de se obter novos materiais porosos que podem até simular o material ósseo.

Também há interesse no desenvolvimento de diversos materiais para serem utilizados como meio de suporte na área biomédica. Entre as propriedades para determinar um bom suporte estão a porosidade, interconectividade e tamanho dos poros nas estruturas produzidas (MAO et al, 2012).

Materiais porosos também são de interesse em célula de combustível de óxido sólido; em separação de gases ( $O_2$  e  $H_2$ ) por membranas assimétricas com base em condutores mistos iônicos e eletrônicos; em sistemas de reatores de membrana catalítica, o qual apresenta um componente poroso em sua estrutura; e em dessalinização da água (GAUDILLERE e SERRA, 2016).

Gawryla e Schiraldi (2009) criaram materiais por *ice template* utilizando aerogéis de argila/polímero com capacidade de adsorção de líquidos; os autores acreditam que a versatilidade da técnica permite uma variedade de estruturas a serem criadas, possibilitando diversas aplicações, além do fato, de

ao incorporar polímeros há a possibilidade de usar estes tipos de estruturas para seqüestrar compostos específicos simplesmente incorporando ou modificando os polímeros adequados.

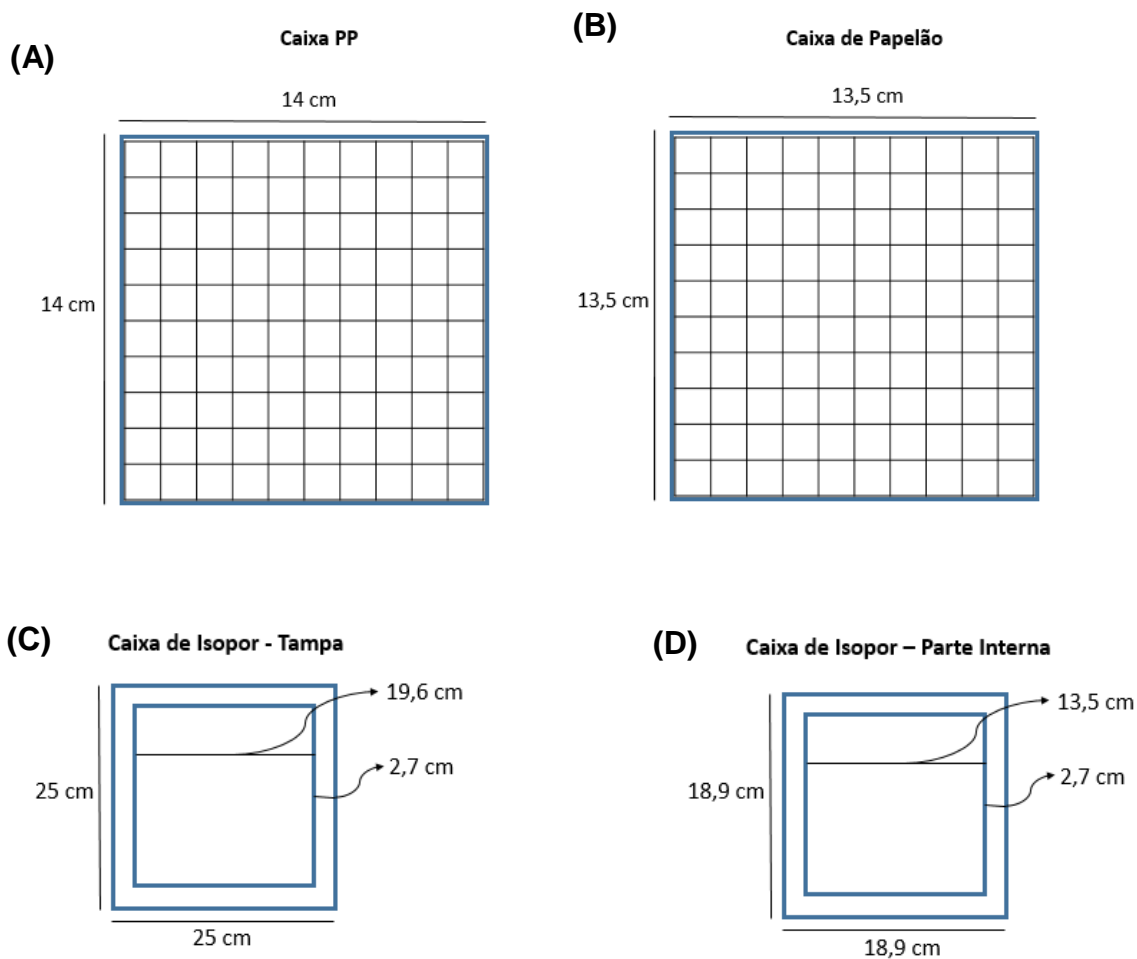
### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

A produção dos géis foi feita utilizando a pectina denominada GENU® LM-102 AS-Z, fornecida pela CPKelco. Esta é extraída de cascas de frutas cítricas e, segundo dados do fornecedor, possui baixa metoxilação (abaixo de 50%), grau de esterificação de aproximadamente 30% e grau de amidação de aproximadamente 19%. A reticulação dos géis foi feita com o uso de solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) da marca Anidrol. As NFC's foram doadas pela Suzano Papel e Celulose e as fibras de taboa foram coletadas na região de Sorocaba – SP.

#### **3.1 Seleção do material a ser utilizado como isolante**

Para determinar o material que seria utilizado durante o condicionamento das amostras no congelador, a fim de que houvesse um maior isolamento térmico possível durante esta etapa, foram feitos testes com caixa de polipropileno (PP) com dimensões de 14 cm x 14 cm e caixa de isopor contendo caixa de papelão dentro; a caixa de papelão possuía área de 13 cm x 13 cm e a caixa de isopor com tamanho interno de 13,5 cm x 13,5 cm e tamanho externo de 25 cm x 25 cm; todas as dimensões encontram-se na Figura 08.

Figura 08: Dimensões das caixas. (A) Vista superior da caixa de PP, (B) Vista superior da caixa de papelão, (C) Vista interna da tampa da caixa de Isopor e (D) Vista Interna da parte inferior da caixa de Isopor.



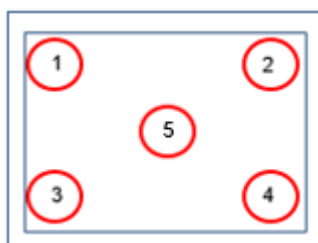
Fonte: Próprio autor.

Foram utilizados termostatos em lugares diferentes dentro das caixas, assim como dentro do freezer e a temperatura foi monitorada a cada 3 minutos por um período de 315 minutos. Este teste foi realizado sem interferência externa, ou seja, sem abrir o freezer. Cabe ressaltar que o *freezer* utilizado é de um refrigerador doméstico sem sistema *frost-free*.

### 3.1.1 Variação da temperatura dentro da caixa isolante

Após selecionar o melhor material isolante, foram realizados testes para verificar possíveis variações de temperatura dentro da caixa isolante. Para isto foram colocados termostatos digitais em cinco posições distintas no interior da caixa, conforme Figura 09.

Figura 09: Posições em que foram colocados os termostatos digitais, dentro da caixa isolante.



Fonte: Próprio autor.

Este acompanhamento foi realizado de 3 em 3 minutos por 222 minutos. A formulação utilizada foi a do gel muito fraco (item 3.2.4). Além das temperaturas internas também foi registrada a temperatura interna do congelador.

### 3.1.2 Registro do tempo de congelamento das amostras no sistema de refrigeração

Foi realizado o monitoramento do congelamento da amostra do gel muito fraco (item 3.2.4) para determinar o tempo de congelamento total das amostras, ou seja, formação total do gel.

A variação de temperatura foi monitorada de 3 em 3 min, durante 600 minutos e os valores registrados foram dos géis - muito fraco, água mineral Crystal; assim como a temperatura do refrigerador. O monitoramento foi realizado em triplicata.

## 3.2 Gel

### 3.2.1 Varredura utilizando o congelador – Preparação dos géis

Foram preparadas amostras com diferentes concentrações de pectina a partir de uma solução inicial de Pectina 1% (m/v). As soluções finais apresentaram concentrações de 0,15%, 0,20%, 0,30%, 0,40%, 0,50%, 0,60%, 0,70%, 0,80% e 0,90% (m/v). Diferentes soluções de  $\text{CaCl}_2$  (0,0015 mol.L<sup>-1</sup> a 0,0305 mol.L<sup>-1</sup>, aumentando de 0,001 mol.L<sup>-1</sup>) também foram preparadas a partir de uma solução inicial de  $\text{CaCl}_2$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A formulação pré-gel foi preparada em *eppendorfs* de 2 mL e para completar o volume final de 2 mL adicionou-se água mineral marca Crystal a temperatura ambiente.

Em um trabalho anterior (GONÇALVES, 2018) foi testada, selecionada e utilizada a água mineral da marca Crystal, pois esta apresentou menor dureza se comparada à destilada disponível no laboratório e se comparada as outras marcas de água disponíveis (Lindoya®, Bioleve® e Fresca®), com isso, a água utilizada neste presente projeto também foi a da marca Crystal.

Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, após o congelamento de 24h as amostras foram descongeladas e observou-se os aspectos visuais dos géis formados. De acordo com seu aspecto visual (análise qualitativa) foram atribuídas notas aos géis, géis denominados “muito fraco” recebia a nota 0,5; géis “fraco” nota 1, géis “médio” nota 2 e por último os géis “forte” nota 3; como os testes eram realizados em triplicata, estas notas foram somadas e assim obteve-se o valor final para cada formulação, variando de 0 (quando não havia formação de gel na triplicata) a 9 (quando os três géis eram “fortes”).

### 3.2.2 Segunda varredura

Ao preparar amostras em volumes maiores, 60 mL ou mais, percebeu-se que em algumas concentrações da primeira varredura havia a formação de “grumos” ou seja, não formava uma solução homogênea. Então foi realizada uma nova varredura e esta, mesmo em volumes maiores, 100 mL ou mais, não formou grumos ou ficou heterogênea.

Foram preparadas amostras em diferentes concentrações de pectina a partir de uma solução inicial de Pectina 1% (m/v), as soluções finais apresentaram concentrações de: 0,05%, 0,10%, 0,20%, 0,30%, 0,40%, 0,50%, 0,60%. Diferentes soluções de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$ , aumentando de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ) estas também foram preparadas a partir de uma solução inicial de  $\text{CaCl}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A formulação pré gel era preparada em *ependorfs* de 2 mL, sendo combinadas todas as concentrações entre pectina e cloreto de cálcio. Para completar o volume final de 2 mL adicionou-se água mineral da marca Crystal.

O método de classificação dos géis foram os mesmos adotados no item 3.2.1.

### 3.2.3 Massa Inicial, Massa Final e Rendimento dos géis

Após preparar os géis e caracterizá-los qualitativamente, estes foram preparados novamente (em triplicata) para a determinação de médias de massa inicial, médias de massa final e rendimentos das formulações.

Após o descongelamento das amostras estas foram secas, retirando o máximo de água possível com papel toalha e em seguida foram pesadas (massas iniciais) e condicionadas em estufa a 60°C por 24h. Após secagem as amostras foram novamente pesadas para a determinação das massas finais.

Por fim, foi calculado o rendimento (R(%)) seguindo a Equação 1:

$$R (\%) = 100 - (((Mi-Mf)/Mi)*100) \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: Mi = massa inicial e Mf = massa final

### 3.2.4 Seleção dos géis

Foram selecionadas amostras denominadas: “forte” (nota 9), “média” (nota 6), “fraca” (nota 3), e “muito fraca” (nota 1,5) para seguir com os testes de secagem, e caracterizações morfologia e mecânica. As concentrações das amostras dos géis selecionadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Amostras “forte”, “fraca”, “média” e “muito fraca” selecionadas

Géis			
"Muito fraco"	"Fraco"	"Médio"	"Forte"
Pectina 0,05%	Pectina 0,2%	Pectina 0,7%	Pectina 0,8%
CaCl <sub>2</sub> 0,0020 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0105 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0245 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0105 mol.L <sup>-1</sup>



### **3.2.5 Método de secagem dos géis - Liofilização**

A liofilização foi realizada no laboratório de biomateriais da Pontifícia Universidade Católica (PUC) – Sorocaba, em parceria com a Professora Eliana Duek. O liofilizador utilizado é do modelo K 105, marca LIOTOP; as amostras foram condicionadas a temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  por 48h.

### **3.3 Formação de gel dentro de estruturas porosas - poros dentro de poros**

Foram preparadas soluções dos géis selecionados, cerca de 60 mL cada, conforme descrito na Tabela 2. Estas foram colocadas em béqueres; nos quais também foi adicionado azul de metileno na solução, a fim de facilitar a visualização da solução dentro da esponja.

Foram cortadas esponjas (poliuretana, Esponja de Limpeza Pesada Scotch-Brite®) no tamanho de 1 cm x 1 cm x 1 cm, estas foram colocadas nos béqueres contendo as soluções preparadas; em seguida um outro béquer, vazio e menor, foi colocado dentro do béquer que continha a solução para que estas não ficassem flutuando e assim as soluções difundissem pelos poros. O sistema foi mantido em repouso por 1 h.

Após este período, as esponjas foram colocadas dentro da caixa de isopor e mantidas no congelador por 24h. Ao descongelarem, uma parte das amostras foi seca a temperatura ambiente e outra parte foi liofilizada. Estes testes foram realizados em triplicata; também foi preparada esponja somente com solução de pectina e azul de metileno, denominada de “branco”.

### 3.4 Nanocompósitos

#### 3.4.1 Varredura

Foram preparadas amostras em diferentes concentrações de pectina, cálcio e 5% m/m de NFC. A partir de uma solução inicial de Pectina 1% (m/v), as soluções finais apresentaram concentrações de 0,15%, 0,20%, 0,30%, 0,40%, 0,50%, 0,60%, 0,70%, 0,80% e 0,90% m/v. Diferentes soluções de  $\text{CaCl}_2$  (0,0015 mol.L<sup>-1</sup> a 0,0305 mol.L<sup>-1</sup>, aumentando de 0,001 mol.L<sup>-1</sup>) também foram preparadas a partir de uma solução inicial de  $\text{CaCl}_2$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Conforme citado acima, foram adicionados 5% m/m de NFC para cada solução. A formulação pré nanocompósito foi preparada em *eppendorfs* de 2 mL; para completar o volume final de 2 mL adicionava-se água mineral da marca Crystal.

Todas as amostras foram preparadas em triplicatas e após o congelamento por 24h foram descongeladas e submetida à análise visual dos nanocompósitos formados. De forma similar aos géis, os nanocompósitos foram classificados de acordo com seu aspecto visual (análise qualitativa) e receberam notas conforme descrição apresentada no item 3.2.1.

#### 3.4.2 Massa Inicial, Massa Final e Rendimento dos nanocompósitos

As massas iniciais, finais e o rendimento dos nanocompósitos foram determinadas da mesma maneira que descrita no item 3.2.3.

### 3.4.3 Seleção dos nanocompósitos

Foram selecionadas amostras denominadas: “forte” (nota 9), “média” (nota 6), “fraca” (nota 3), e “muito fraca” (nota 1,5) para seguir com os testes de secagem e caracterização morfológica e mecânica. As concentrações das amostras dos nanocompósitos selecionadas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Amostras “forte”, “fraca”, “média” e “muito fraca” selecionadas

Nanocompósitos			
"Muito fraco"	"Fraco"	"Médio"	"Forte"
Pectina 0,2%	Pectina 0,15%	Pectina 0,3%	Pectina 0,5%
CaCl <sub>2</sub> 0,0025 mol. L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0055 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0055 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0045 mol.L <sup>-1</sup>
NFC 5%	NFC 5%	NFC 5%	NFC 5%

#### **3.4.4 Métodos de secagem dos nanocompósitos**

A etapa de secagem foi realizada de modo similar ao descrito no item 3.2.5.

#### **3.5 Formação de nanocompósito dentro de estruturas porosas (poros dentro de poros)**

A etapa de preparo de estruturas de poro (nanocompósito poroso) dentro de poro (dentro dos poros da PU) foi realizada de modo similar ao descrito no item 3.3.

#### **3.6 Compósito**

##### **3.6.4 Varredura**

Foram preparadas amostras em diferentes concentrações de pectina, cálcio e fibra de taboa. A partir de uma solução inicial de Pectina 1% (m/v), as soluções finais apresentaram concentrações de 0,15%, 0,20%, 0,30%, 0,40%, 0,50%, 0,60%, 0,70%, 0,80% e 0,90% m/v. Diferentes soluções de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,0015 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $0,0305 \text{ mol.L}^{-1}$ , aumentando de  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) também foram preparadas a partir de uma solução inicial de  $\text{CaCl}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Foram adicionados 5% m/m de fibra de taboa para cada solução. A formulação pré compósito foi preparada em *ependorfs* de 2 mL; para completar o volume final de 2 mL adicionava-se água mineral Crystal®.

Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, após o congelamento de 24h as amostras foram descongeladas e observou-se os aspectos visuais dos nanocompósitos formados. De forma similar aos géis, os compósitos foram classificados de acordo com seu aspecto visual.

## **3.7 Caracterização morfológica**

### **3.7.1 Microscopia óptica (MO)**

A caracterização morfológica foi feita por meio da microscopia óptica utilizando o microscópio da marca Leica, modelo DM 2700 P. O equipamento multiusuário está sob responsabilidade do Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis e está localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) *campus* Sorocaba, SP.

Foram realizadas as microscopias com os géis e nanocompósitos selecionados nos itens 3.2.4 e 3.4.3, respectivamente. As amostras foram submetidas a métodos de secagem previamente a temperatura ambiente, dessecador, estufa (60°C) e liofilização. Também foram realizadas as mesmas análises com os materiais porosos (itens 3.3 e 3.5) sob as condições de secagem a temperatura ambiente e liofilização.

### **3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise de morfologia dos géis selecionados (item 3.2.4), dos nanocompósitos (itens 3.4.3) e das estruturas de poros (géis/nanocompósitos) dentro de poros (item 3.3 e 3.5) foi realizadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises dos géis e dos poros (géis) dentro de poros foram realizadas no microscópio Quanta, modelo 650 FEG e no microscópio *Inspect* modelo F50, no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) localizados no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, SP. As amostras foram inicialmente colocadas em porta-amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de material condutor (ouro).

As amostras de nanocompósitos e dos poros (nanocompósitos) dentro de poros foram inicialmente colocadas em porta-amostras de alumínio, também recobertas com uma fina camada de material condutor (ouro); a metalizadora utilizada foi do modelo Desk V, Denton Vacuum. As análises foram realizadas no microscópio JEOL, modelo JSM – 6010 LA, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, Instituto de Ciências e Tecnologia da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) em Sorocaba, SP.

### **3.7.3 Microscopia de força atômica (AFM)**

A caracterização das NFC's foi obtida utilizando o equipamento Multimode AFM Nanoscope-3a (Digital Instruments, USA). A preparação das amostras consistiu na dupla clivagem da folha da mica seguida pelo gotejamento da amostra nesta superfície. As imagens foram tratadas utilizando o *software* NanoScope Analysis. Para determinar o valor médio do diâmetro considerou-se o eixo "z" (altura das nanofirilas) no qual foi anotado vinte e cinco diâmetros em diferentes NFC's. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP), *campus* São Carlos – SP.

Já a caracterização dos líquidos residuais, pós descongelamento dos nanocompósitos, foi obtida utilizando o equipamento AFM Nanosurf easycam. A preparação das amostras consistiu na dupla clivagem da folha da mica seguida pelo gotejamento da amostra nesta superfície. As imagens foram tratadas utilizando o *software* Gwyddion. Esta análise foi realizada no Centro de tecnologia da informação Renato Archer (CTI), Campinas – SP.

### 3.8 Caracterização Mecânica

#### 3.8.1 Ensaio de compressão nos géis e nanocompósitos

Os ensaios foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC-INSTRON, modelo DL10000, Brasil), com a garra de compressão adaptada e desenvolvida para os materiais porosos deste projeto (Figura 10).

Figura 10: Garra de compressão adaptada.



Foi realizada uma rampa de força de  $0,5\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$  até 18N, velocidade de 20 mm/min a temperatura ambiente. Os corpos de prova possuíam dimensões de: 32 mm de comprimento e 9,32 mm de diâmetro. Os testes foram realizados com as amostras dentro do *ependorf* em meio aquoso pós descongelamento.

Foram realizados dez ensaios para cada tipo de material (gel e nanocompósito selecionados).

### 3.8.2 Ensaio de compressão nos compósitos

Os ensaios foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC-INSTRON, modelo DL10000, Brasil), com a garra de compressão adaptada (Figura 10). Foi realizada uma rampa de força de  $0,5\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$  até 18N, velocidade de 20 mm/min a temperatura ambiente. Os corpos de prova possuíam dimensões de: 32 mm de comprimento e 9,32 mm de diâmetro.

Os testes foram realizados com as amostras dentro do *ependorf* em meio aquoso pós descongelamento. Foram realizados três ensaios para cada formulação (soluções com concentrações de pectina de 0,15% a 0,90% m/v,  $\text{CaCl}_2$  de  $0,0015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,0305\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e 5% m/m de fibra de taboa, descrição no item 3.6.4); uma vez que os compósitos preparados com as formulações similares as do nanocompósitos (substituindo 5% m/m de NFC por 5% m/m de fibra de taboa - item 3.4.3) apresentaram valores de resistência a ruptura inferiores aos valores dos géis e dos nanocompósitos.

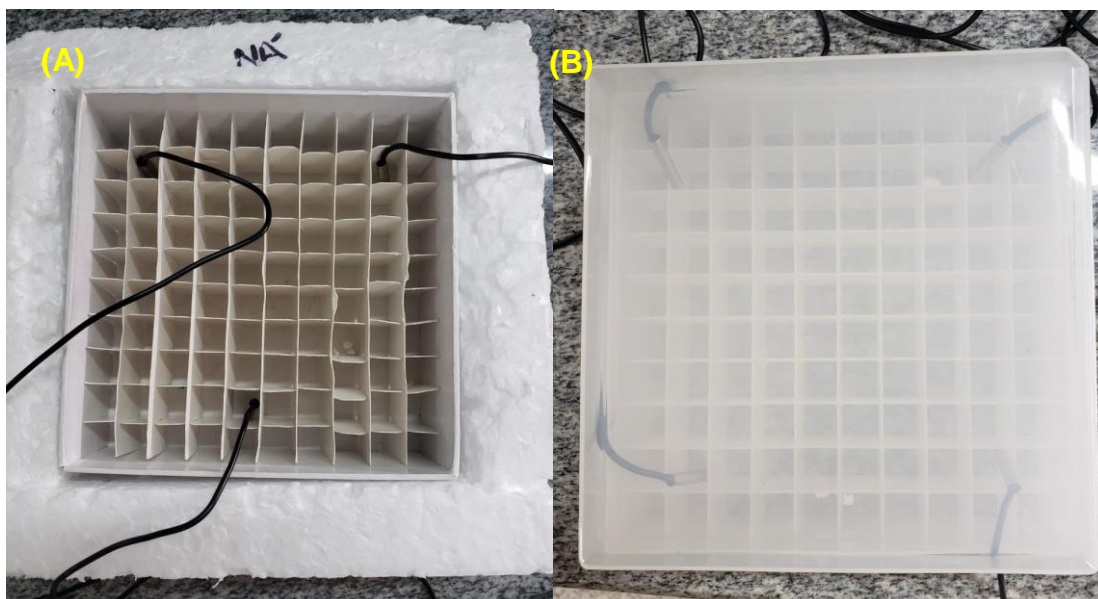


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Seleção do material a ser utilizado como isolante

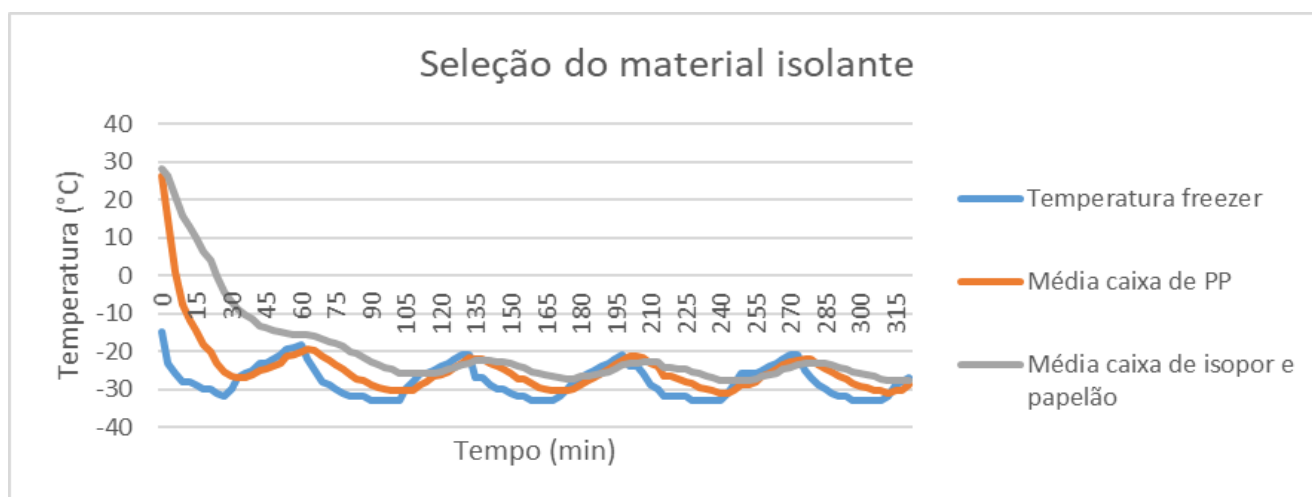
Foram monitoradas as temperaturas internas das caixas que foram utilizadas durante os experimentos, a fim de selecionar o material (PP ou isopor e caixa de papelão) que fosse mais isolante possível. Com isso as amostras teriam um congelamento lento, permitindo a formação do gel poroso puro. Na Figura 11 é possível observar as posições onde foram colocados os termostatos durante o experimento.

Figura 11: Imagens da caixa de papelão com isopor (A) e da caixa de PP (B), com os termostatos nas posições em que foram realizados os ensaios.



Na Figura 12 encontra-se o gráfico com as temperaturas medidas para cada material.

Figura 12: Gráfico de monitoramento das temperaturas médias da caixa de PP e da caixa de isopor e papelão.



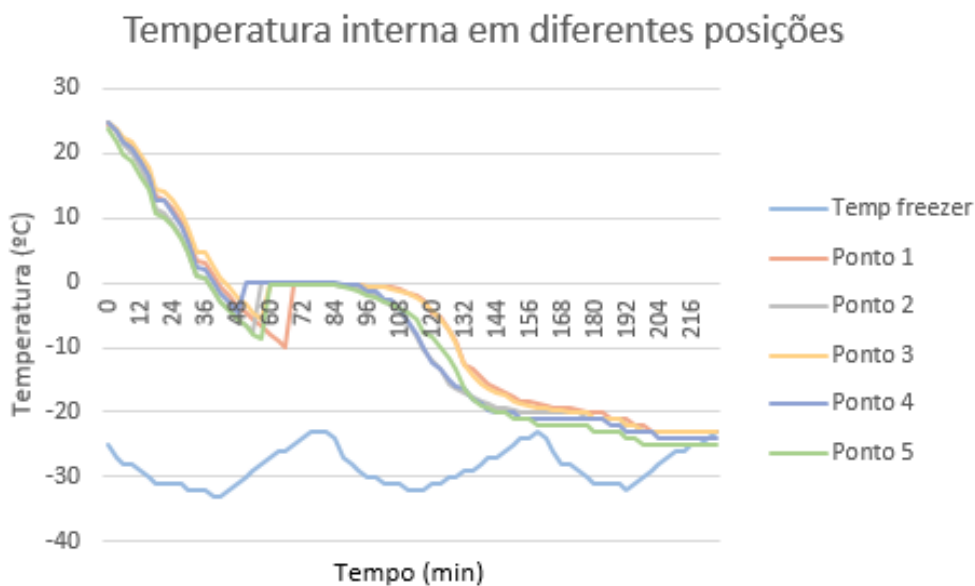
A partir dos dados obtidos (Figura 12) foi possível observar que o isopor contendo a caixa de papelão apresentou maior isolamento térmico, com oscilações de temperatura máxima e mínima inferiores às observadas na caixa de PP, mostrando-se ser o melhor isolante. Além do experimento de isolamento térmico há que se considerar também a questão do custo, uma vez que a caixa de isopor com papelão apresenta menor custo, se comparada à de PP. Portanto, o sistema de isolamento adotado neste trabalho foi o da caixa de papelão e isopor, pois apresentaram melhor isolamento térmico e melhor relação custo-benefício.

#### 4.1.1 Variação da temperatura dentro da caixa isolante

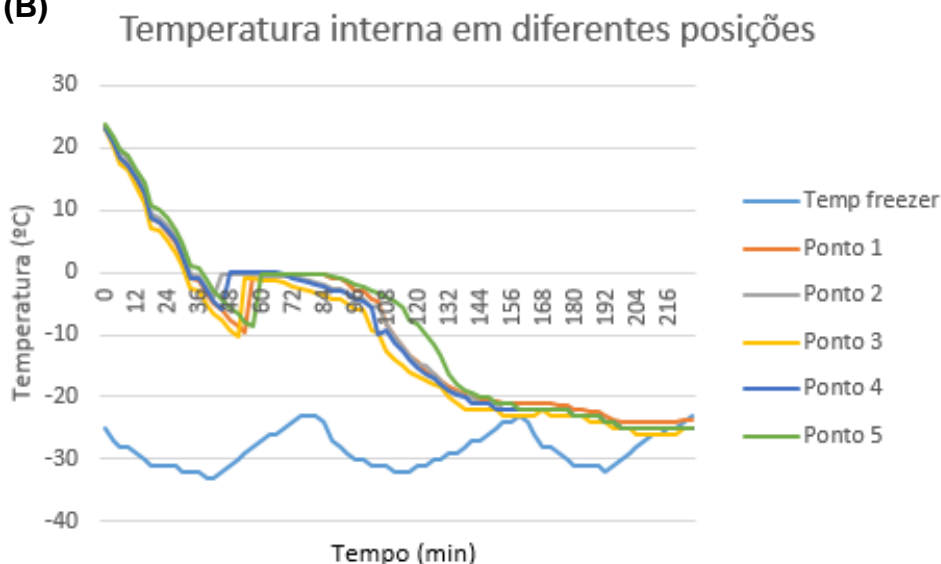
Foram realizados testes para a verificação de possíveis variações de temperatura em posições diferentes no interior da caixa. Este teste foi realizado em duplicata e os resultados estão apresentados na Figura 13. A amostra utilizada foi a do gel muito fraco, devido a esta amostra apresentar menor interação (calor, temperatura) em relação às demais formulações.

Figura 13: Monitoramento da temperatura em diferentes posições internas da caixa de isopor com papelão, (A) e (B).

(A)



(B)



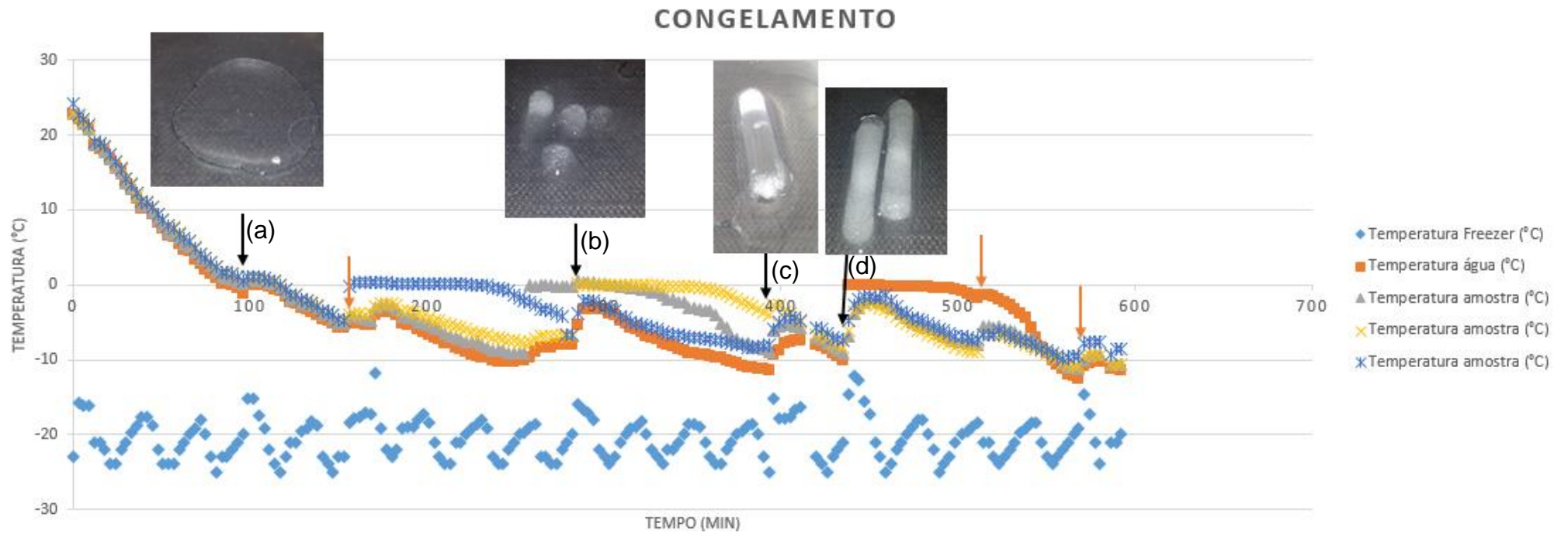
A partir dos resultados obtidos é possível observar que não há diferença significativa nas diferentes posições internas da caixa. Assim, acredita-se que

todas as amostras foram condicionadas sob a mesma temperatura de resfriamento ao longo de todos os experimentos.

#### **4.2 Registro do tempo de formação (congelamento) dos géis no sistema de refrigeração**

Utilizando a metodologia de congelamento e acompanhando as diferentes temperaturas do congelamento, tanto da água Crystal quanto das amostras do gel muito fraco (0,05% de pectina e  $0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ ) a cada três minutos, ao longo de 600 minutos; foi possível observar a partir de quanto tempo do início do experimento ocorreu o total congelamento das amostras e a respectiva formação em gel poroso. Na Figura 14 é possível visualizar o congelamento ao longo do tempo, assim como algumas imagens das amostras de gel sendo formada ao longo do tempo

Figura 14: Monitoramento do congelamento da água e formação do gel muito fraco ao longo do tempo.



Utilizando a metodologia de congelamento e acompanhando as diferentes temperaturas (*freezer*, água e triplicata da amostra do gel muito fraco), foi possível observar a partir de quanto tempo ocorreu o congelamento total das amostras e a respectiva formação do gel poroso. No tempo de 100 min não havia iniciado a formação do gel, isto era esperado, já que o processo de formação inicial de gelo trata-se de um evento exotérmico que não ocorre quando a temperatura atinge exatos 0°C. Na Figura 14 há a seta (a) com uma imagem em 100°C onde há somente líquido, o que comprova que não houve a formação de estruturas sólidas.

A segunda abertura do sistema foi feita após 153 minutos do início de congelamento. Nesta etapa as amostras e a água atingiram a temperatura de aproximadamente -5°C, as diferenças entre os sistemas podem ser referentes às oscilações do congelador, que altera em alguns minutos as temperaturas, com exceção de uma das amostras que teve sua temperatura elevada para 0°C, neste momento nenhuma das amostras estavam congeladas. Na Figura 14 há uma seta laranja em 153 min, imagem não apresentada, pois ainda não tinha ocorrido a formação de estruturas sólidas.

No tempo de 282 min foi possível observar o início de congelamento, com formação de poucos cristais nas paredes dos recipientes, mas rápido descongelamento após pouco tempo em temperatura ambiente. Após 282 min deu-se início a formação do gel de pectina. É possível observar o início da formação do gel na segunda imagem apresentada na Figura 14, seta (b).

Nos tempos de aproximadamente 400, 450 e 500 min foi possível observar as amostras de géis formadas; ou seja, foi possível desenvolver um gel de pectina a partir da técnica de *freeze casting* adaptada utilizando o congelador sem sistema *frost free*. A estrutura formada está ilustrada na terceira imagem da Figura 14, seta (c).

Com o passar do tempo os géis foram aumentando de tamanho e o gelo também foi crescendo, perfurando o gel e criando o material poroso esperado. Possível visualização do gel formado na quarta imagem apresentada na Figura 14, seta (d), em 435 min, o mesmo gel é observado após este período (tempo

de 511 e 571 min) mas as imagens não foram colocadas na figura, por isso estão identificadas com setas laranjas.

A partir do teste realizado é possível observar que são necessárias aproximadamente 7 horas para a formação total do gel (estrutura porosa). Após formados, os géis apresentam curvas de temperatura similares ao comportamento da curva da água, sendo que ambos apresentam oscilações de temperatura próximas às oscilações do *freezer*.

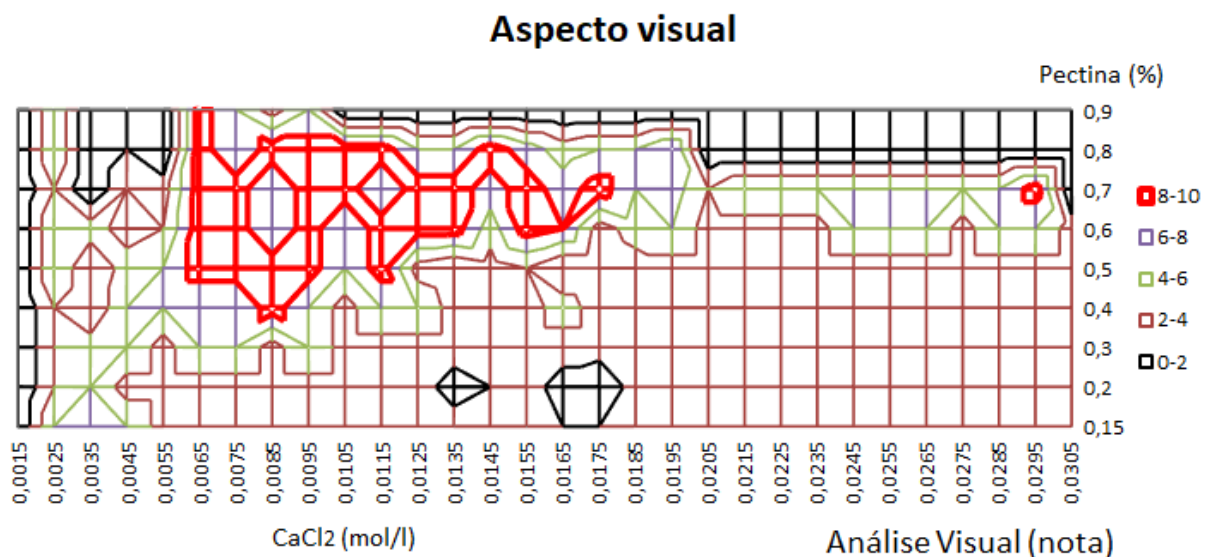
A partir deste experimento é possível concluir que foi obtido um gel (estrutura porosa) a partir de uma técnica adaptada de *ice template*, utilizando o *freezer* sem sistema *frost-free*, uma técnica de baixo custo e fácil acesso.

## 4.3 Gel

### 4.3.1 Varredura

Na Figura 15 há uma varredura com diferentes géis, contendo diferentes concentrações de pectina e cálcio. Para cada gel formado, a partir de uma avaliação qualitativa quanto a “resistência física – aspecto visual” do material foi dado uma nota, sendo elas: “#” nota 0 (não houve formação do gel), “o” nota 1 (gel fraco), “!” nota 2 (gel mais volumoso que o fraco e um pouco mais “resistente”) e “x” nota 3 (maior gel, do tamanho do *ependorf*, e mais “resistente”); a partir da somatória das amostras (triplicata) obteve-se a nota final apresentada no gráfico da Figura 15, com destaque dos melhores géis na região em vermelho.

Figura 15: Varredura dos géis formados e destaque dos melhores géis (fortes) em vermelho.



A melhor região está entre 0,5% e 0,8% de pectina e entre 0,0065 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0175 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, as quais caracterizam os géis denominados forte.

Determinou-se as massas iniciais e finais das amostras a fim de observar em quais concentrações foram obtidos os melhores rendimentos em massa. As Figuras 16 e 17 ilustram as médias das massas iniciais e finais, respectivamente, nas diferentes formulações dos géis.



Figura 16: Gráfico das médias das massas iniciais dos géis em diferentes concentrações. Em destaque os géis com maiores massas iniciais, coloração azul e preta.

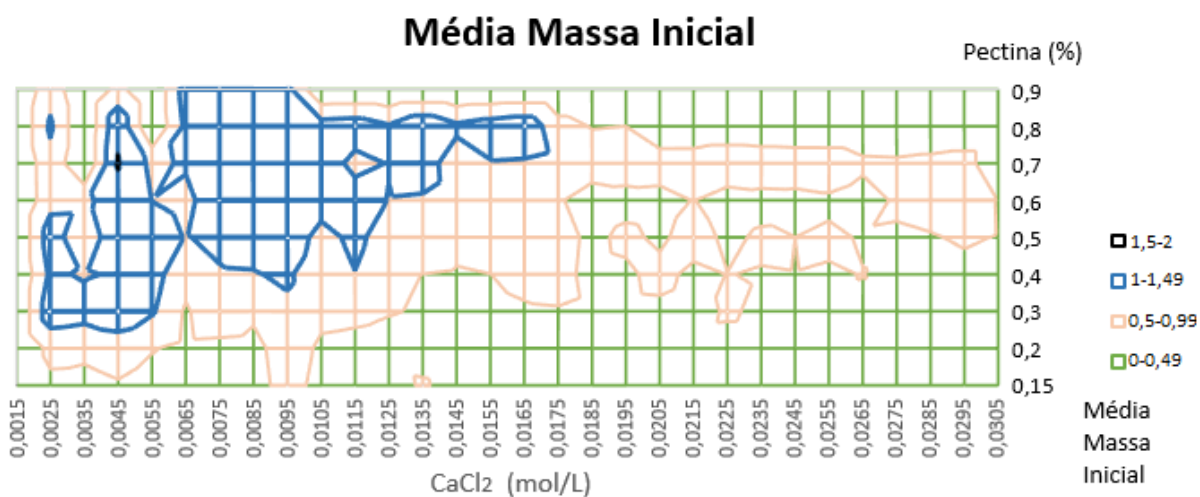
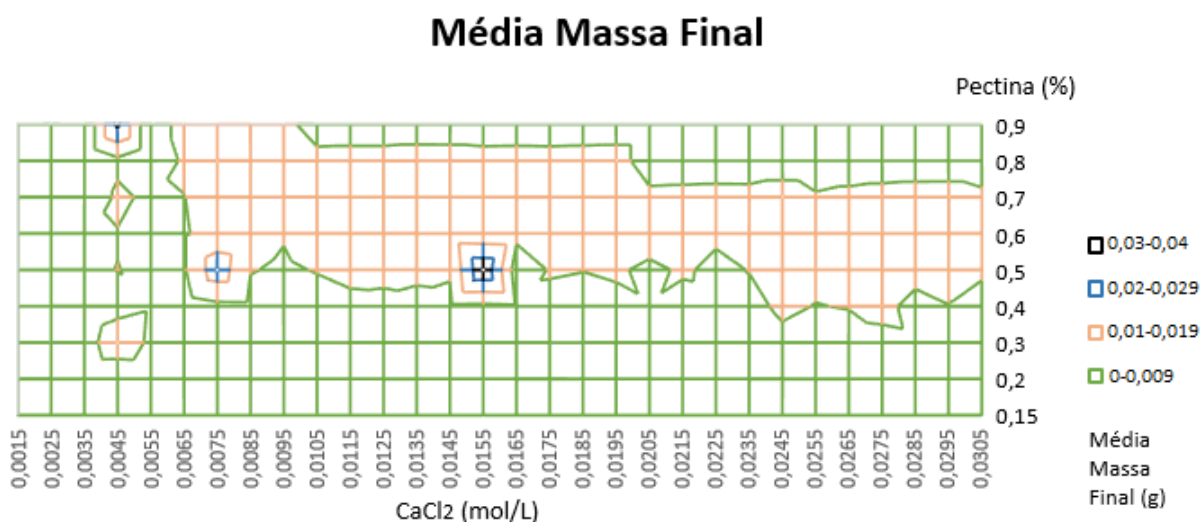


Figura 17: Gráfico das médias das massas finais dos géis em diferentes concentrações. Em destaque os géis com maiores massas finais, coloração azul e preta.

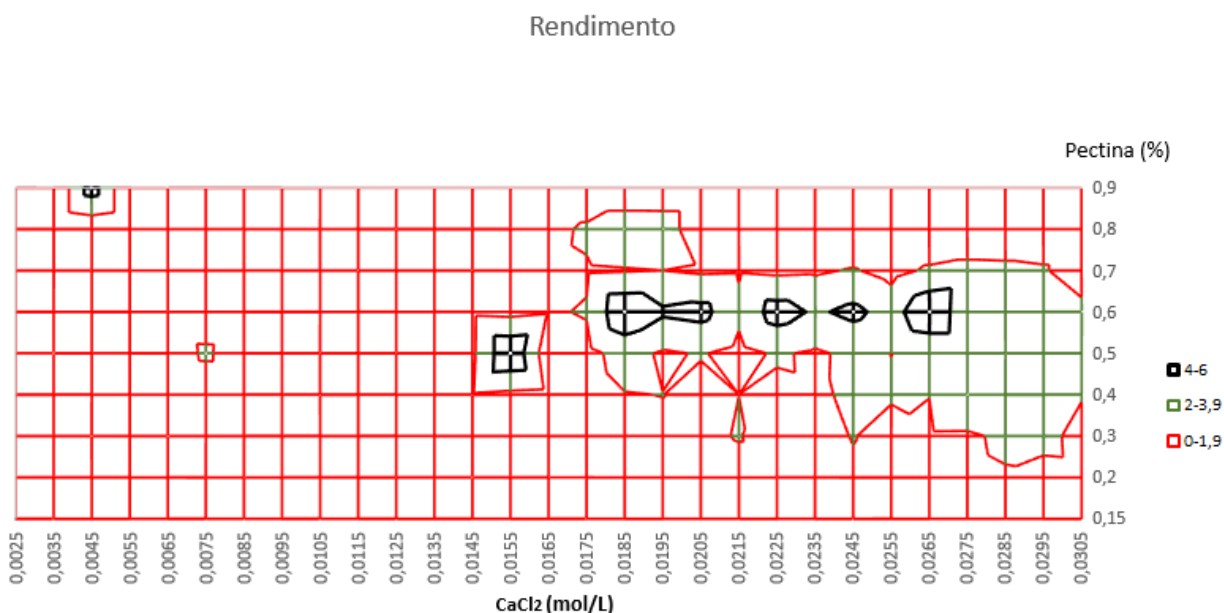


Nas Figuras 16 e 17 foram evidenciados os maiores valores de massas (coloração preta e azul, respectivamente). Foi possível observar que a região de maiores massas iniciais não corresponde a região de maiores massas finais, o que não era esperado. Os géis de maiores “notas”, os mais fortes

apresentaram maiores valores de massas iniciais; isto já era esperado. Já as massas finais não têm correspondência, isto demonstra que a “resistência física” do material (ser muito fraco, fraco, médio e forte) está mais relacionada com a presença de água que os géis conseguem reter do que com a massa final do gel formado.

Também foi realizado o cálculo do rendimento dos materiais formados (Figura 18).

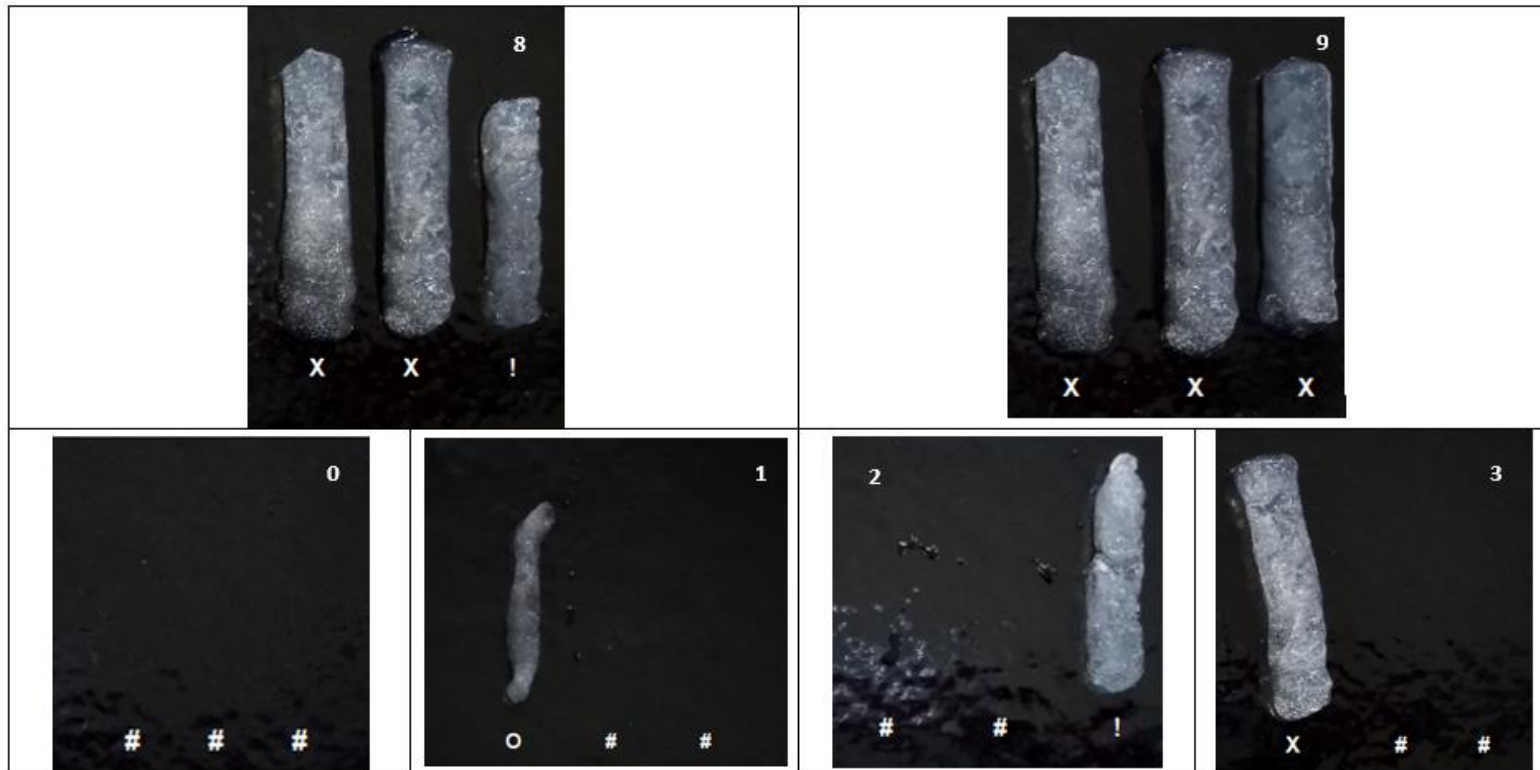
Figura 18: Rendimento dos géis.



Os rendimentos de todos os géis foram acima de 94%. A região de melhores géis formados (géis fortes, contendo 0,5% a 0,8% de pectina e entre 0,0065 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0175 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, Figura 15) não corresponderam aos melhores rendimentos (0,3% a 0,8% de pectina e 0,0145 mol.L<sup>-1</sup> a 0,0305 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>), não apresentando correlação direta.

A fim de ilustrar os diferentes géis obtidos experimentalmente, o Quadro 1 apresenta imagens dos materiais formados, com suas respectivas notas (parte superior de cada imagem).

Quadro 1: Imagens dos géis obtidos utilizando a técnica de *ice template* adaptada. Simbologia adotada: “#” não houve formação de gel – nota 0, “o” gel fraco – nota 1, “!” gel médio – nota 2 e “x” gel forte – nota 3. Os números na parte superior das imagens correspondem a somatória das notas da triplicata.

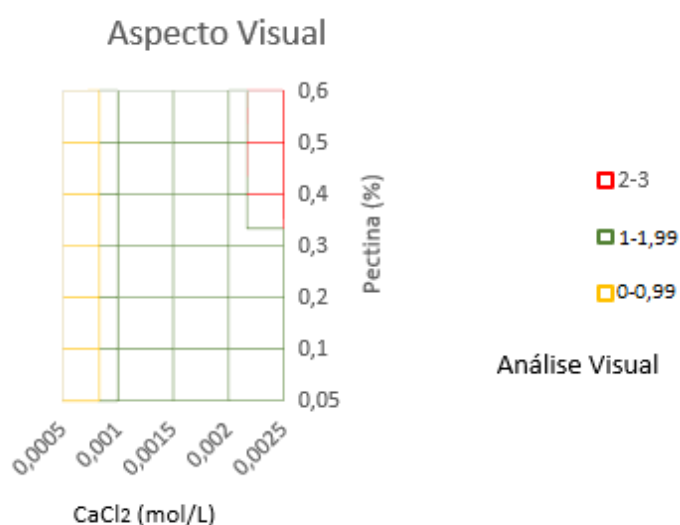


A partir das imagens apresentadas no Quadro 1 é possível observar a diferença no aspecto visual dos géis formados (“fraco”, “médio” e “forte”). Estas imagens corroboram com o objetivo do trabalho, permitindo verificar que foi possível obter géis porosos utilizando a técnica desenvolvida de *ice template* adaptada.

#### 4.4.2 Segunda varredura

Como as soluções denominadas “média” e “forte” apresentaram maiores viscosidades e presença de grumos quando preparadas em maiores volumes (volumes acima de 60 mL) à temperatura ambiente, foram formuladas novas amostras com concentrações inferiores às utilizadas na primeira varredura. Estas novas amostras foram avaliadas qualitativamente e os resultados estão apresentados na Figura 19.

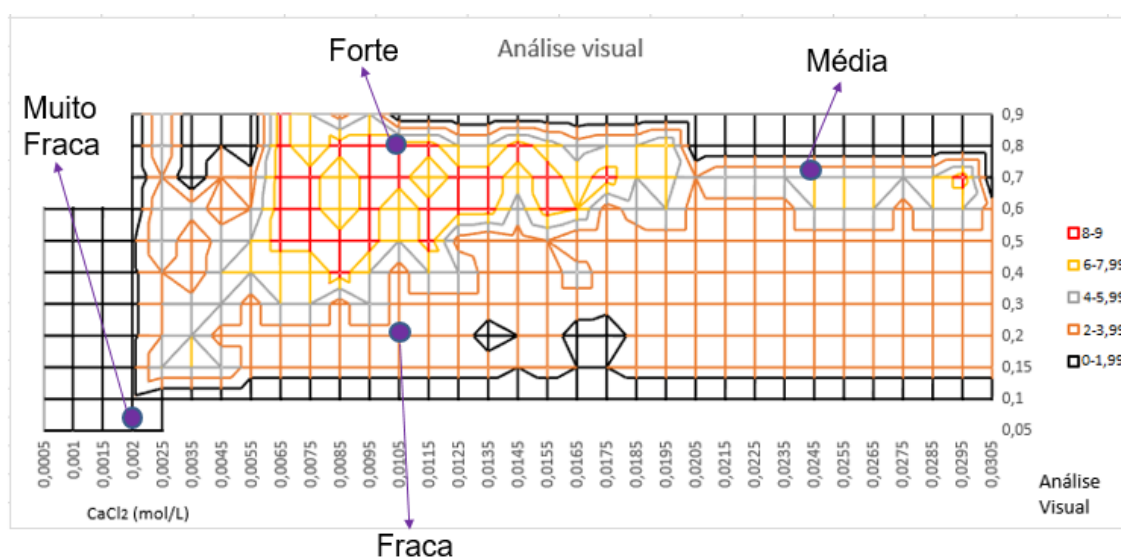
Figura 19: Aspecto visual da segunda varredura.



Como é possível observar na Figura 19, as amostras formadas eram muito fracas, de difícil manipulação. Entretanto foi adotada uma das formulações (pectina 0,05% e  $\text{CaCl}_2$  0,0020 mol.L<sup>-1</sup>) para seguir com os demais testes.

As duas varreduras foram colocadas no mesmo gráfico para melhor visualização dos resultados e estes estão apresentados na Figura 20.

Figura 20: Géis da primeira e segunda varredura juntos. Identificação dos géis selecionados para seguir com os demais testes.



Na imagem encontram-se identificadas as amostras selecionadas que seguiram com as caracterizações, são elas: “muito fraca” contendo 0,05% de pectina e 0,002 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCl}_2$ , “fraca” contendo 0,2% de pectina e 0,0105 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCl}_2$ , “média” contendo 0,7% de pectina e 0,0245 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCl}_2$  e “forte” contendo 0,8% de pectina e 0,0105 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCl}_2$ . Na Figura 21 há imagens comparativas dos tamanhos dos géis selecionados.

Figura 21: Amostras de géis úmidos denominados “forte”, “médio”, “fraco” e “muito fraco”.

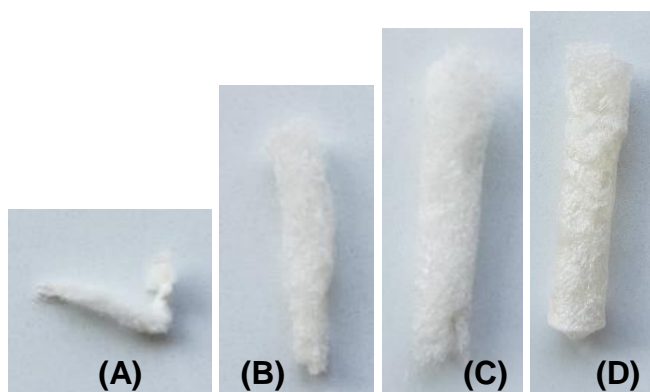


As amostras denominadas “muito fraca” apresentaram grandes dificuldades para serem removidas do *ependorf*, são extremamente frágeis e de difícil manipulação.

#### 4.5 Secagem dos géis

Todas as amostras secas por liofilização mantiveram a mesma estrutura do gel pós descongelamento (Figura 22). Resultado semelhante também foi observado em gel de alginato e cálcio no trabalho de Gonçalves (2018).

Figura 22: Imagens dos géis liofilizados. (A) Muito fraco, (B) fraco, (C) médio e (D) forte.



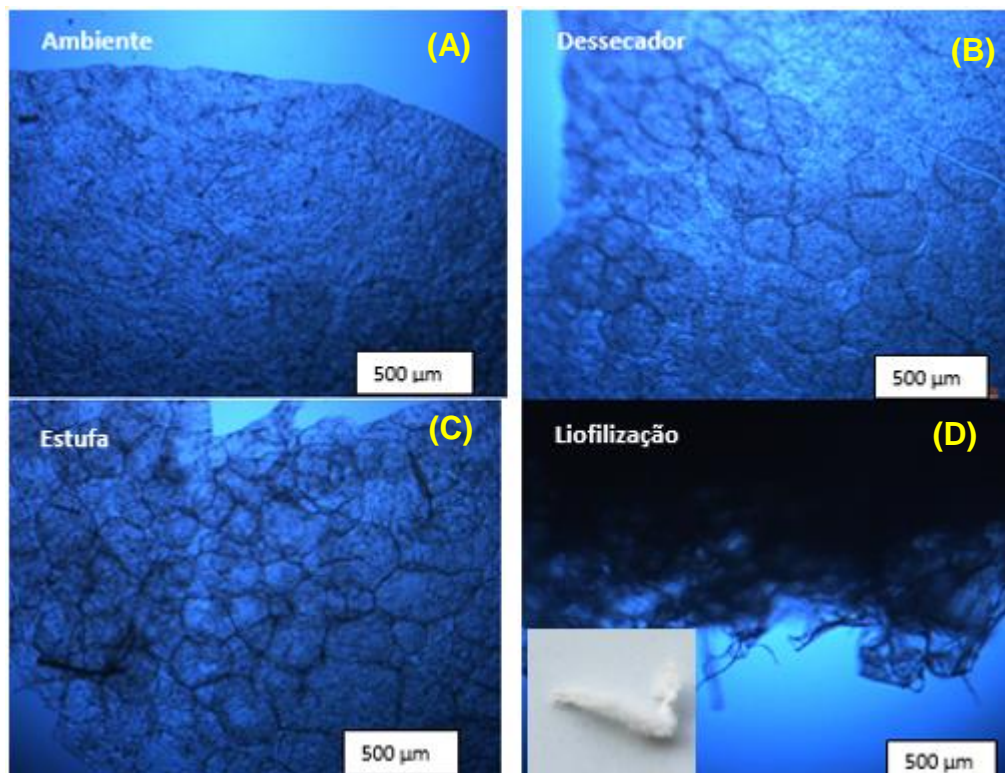
## **4.6 Caracterização Morfológica**

### **4.6.1 Microscopia óptica dos géis**

#### **4.6.1.1 Amostras de géis secas à temperatura ambiente, em dessecador, em estufa e sob liofilização**

Foram realizadas as microscopias ópticas nas amostras de géis pré-selecionadas e secas à temperatura ambiente, em dessecador, em estufa (60°C) e após liofilização; as imagens estão apresentadas nas Figuras 23 a 26. Na Figura 23 é possível observar as microscopias dos géis muito fraco sob diferentes condições de secagem.

Figura 23: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis muito fraco secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm.

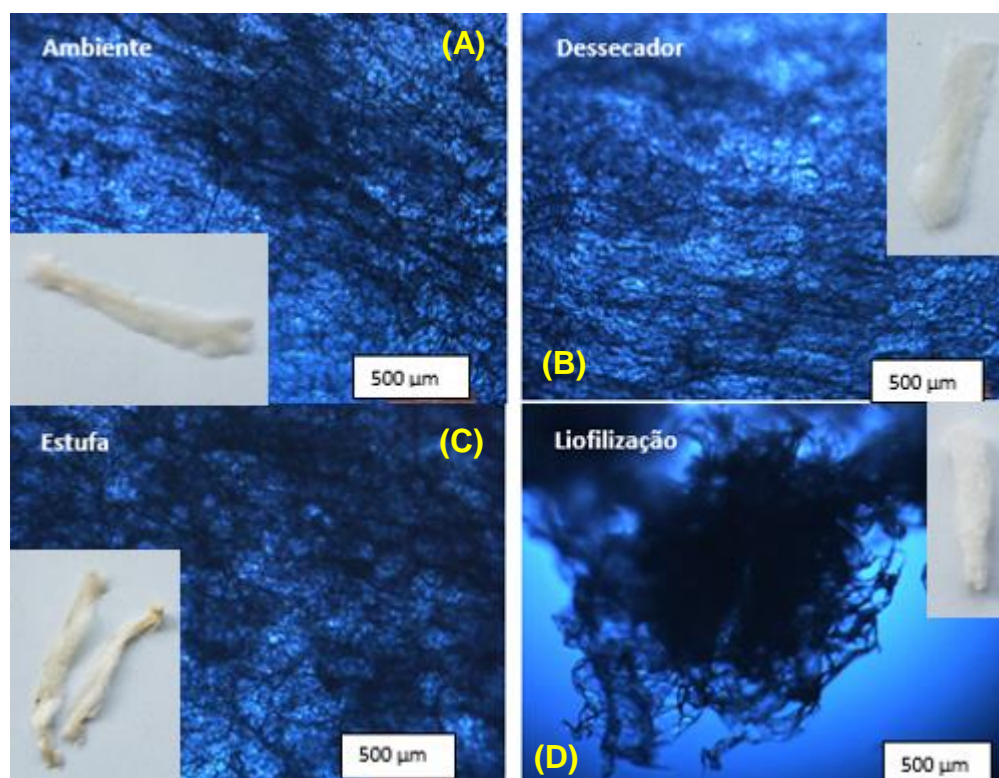


A partir das imagens apresentadas na Figura 23 (A a D) é possível observar que os géis não são unidirecionais, como era esperado pela técnica de *freeze casting* com congelamento lento, utilizando o congelador doméstico. As amostras secas em dessecador (B) e estufa (C) apresentaram “grãos”. Já na amostra (D), como os géis foram secos por liofilização, estes ficaram espessos, e foi possível realizar a microscopia apenas na superfície da amostra e na parte externa desta, com isto não foi possível verificar as estruturas de grãos.

Na Figura 24 (A a D) estão as microscopias dos géis fraco secos sob diferentes condições.



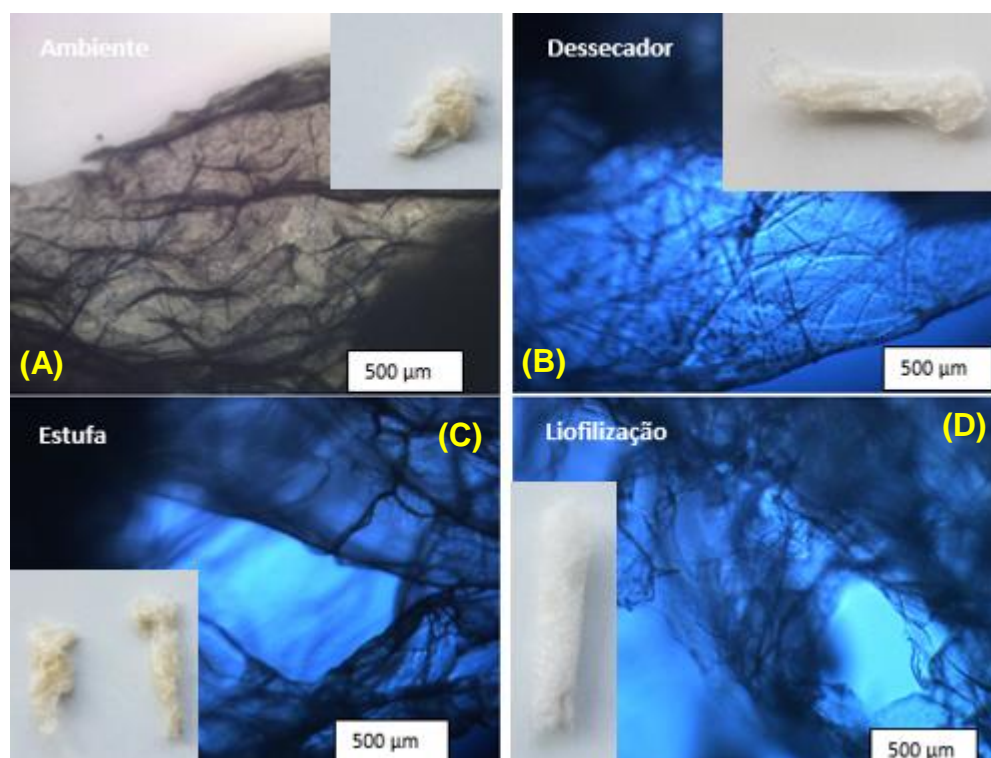
Figura 24: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis fracos secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm.



A partir das imagens apresentadas na Figura 24 (A a D) é possível observar que os géis fracos também não são unidirecionais, conforme já esperado. As amostras secas a temperatura ambiente (A), em dessecador (B) e estufa (C) apresentaram superfície rugosa assim como os géis muito fraco. Já na amostra (D), como os géis foram secos por liofilização, estes também ficaram espessos, assim, foi realizada a microscopia apenas nas extremidades da amostra, o que resultou na diferença de estrutura em relação as microscopias anteriores ((A), (B) e (C)).

Na Figura 25 (A a D) estão as microscopias dos géis médio secos sob diferentes condições.

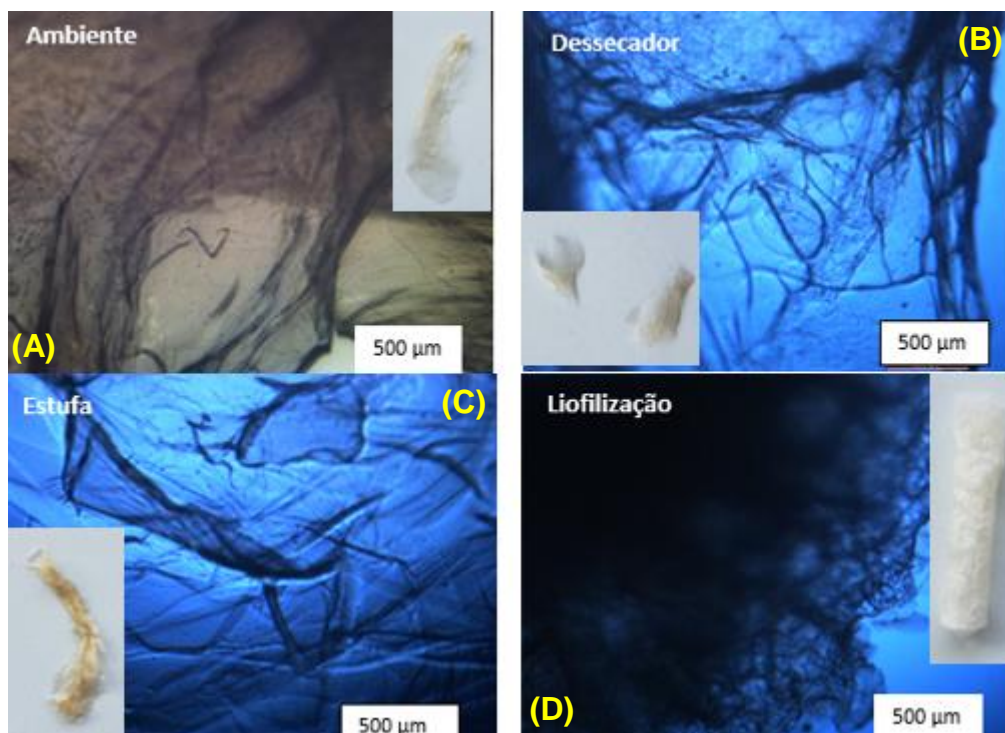
Figura 25: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis médios secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500 $\mu$ m.



A partir das imagens apresentadas na Figura 25 (A a D) é possível observar que os géis médio secos à temperatura ambiente (A), em dessecador (B) e em estufa (C) apresentaram uma certa unidirecionalidade, isto não era esperado pela técnica utilizada neste trabalho, o que diferenciou do observado nas microscopias dos géis muito fraco e fraco (Figuras 23 e 24). Já na amostra (D), como os géis foram secos por liofilização, estes apresentaram estruturas mais rugosas em suas partes externas se comparado aos outros métodos de secagem, entretanto são menos rugosos se comparada com as microscopias dos demais géis secos por liofilização (Figuras 23 e 24).

Na Figura 26 (A a D) estão as microscopias dos géis forte secos sob diferentes condições.

Figura 26: Imagens obtidas a partir da microscopia óptica de géis fortes secos à temperatura ambiente (A), dessecador (B), estufa (C), e liofilização (D); todos com escala de 500µm.



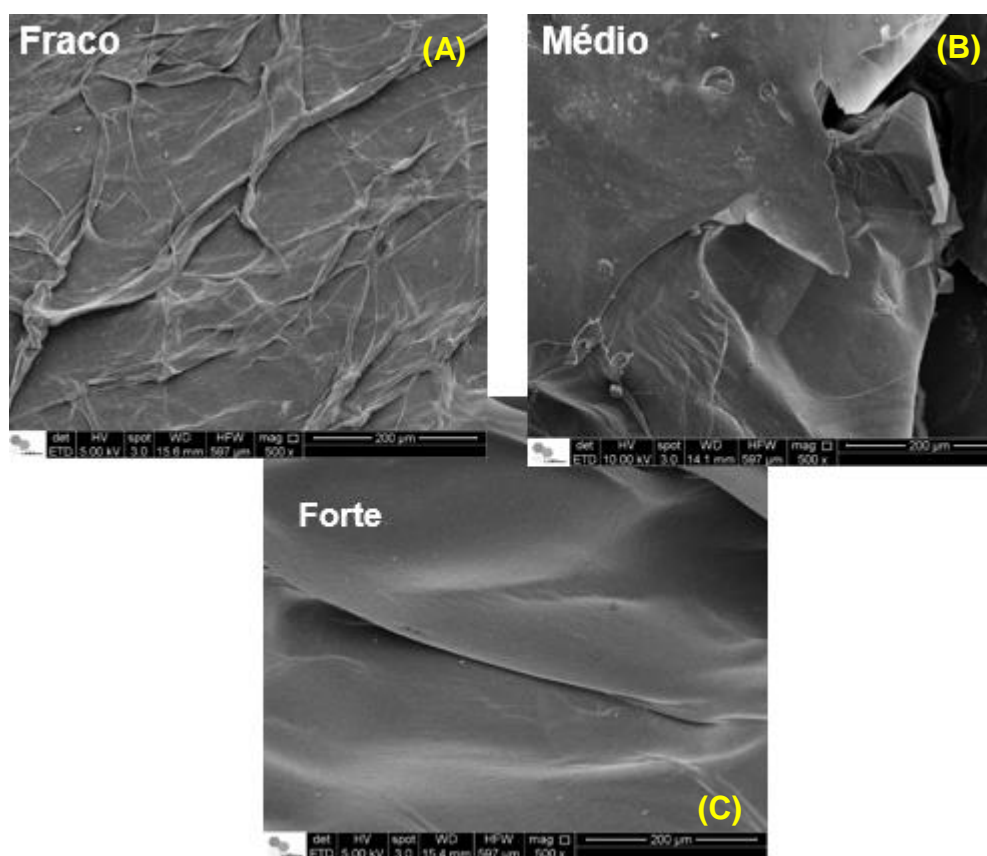
A partir das imagens apresentadas na Figura 26 (A a D) é possível observar que os géis fortes secos a temperatura ambiente (A), em dessecador (B) e estufa (C) apresentaram uma certa unidirecionalidade, assim como os géis médios; isto como já mencionado, não era esperado pela técnica utilizada neste trabalho. Os géis fortes (A), (B) e (C) apresentaram uma estrutura bem menos rugosa que os demais géis. Já na amostra (D), como os géis foram secos por liofilização, estes ficaram espessos e a microscopia foi realizada apenas nas superfícies externas, estas apresentaram maior rugosidade se comparado aos outros métodos de secagem, mas estrutura similar às obtidas nos demais géis secos pela mesma técnica (Figura 23 (D), 24 (D) e 25 (D)).

## 4.7 Microscopia eletrônica de varredura

### 4.7.1 Géis secos em estufa

As imagens de MEV's estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27: MEV das amostras de gel fraco (A), médio (B) e forte (C) secas em estufa com magnificação de 500  $\mu\text{m}$ .



A amostra de gel fraco (Figura 27 (A)) apresentou mais rugosidade que as demais, isto já foi observado com as imagens da microscopia óptica. Provavelmente isto ocorreu devido a maior concentração de pectina nas amostras de gel médio e forte que resultou no aumento de reticulações entre

as cadeias do  $\alpha(1\rightarrow4)$  ácido D-galacturônico e os íons de cálcio tornando as amostras unidirecionais e mais homogêneas.

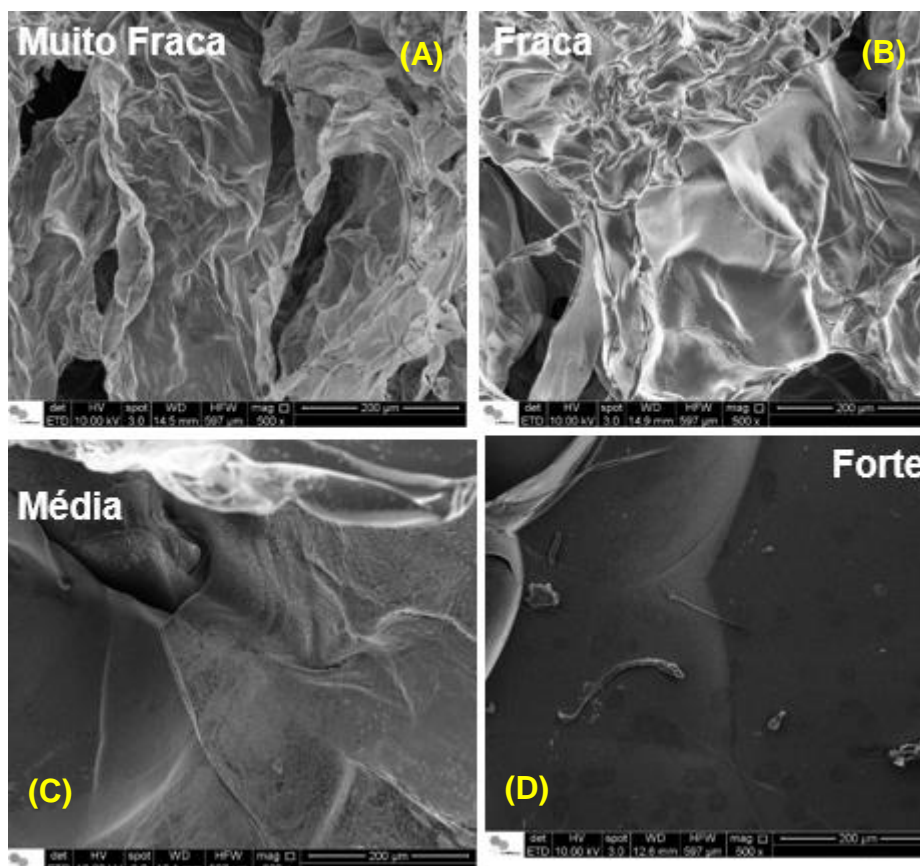
É possível observar que todas as amostras (Figura 27 (A), (B) e (C)) ficaram unidirecionais, isto não era possível de observar em todas as amostras pela microscopia óptica.

Com as imagens do MEV mostrando que os géis são unidirecionais, isto possibilita afirmar que além de ser possível obter géis porosos com a técnica de *ice template* adaptada, é possível obter estruturas organizadas unidirecionalmente com baixo custo, pois obteve-se materiais similares aos obtidos com *cold finger*, mas com investimentos inferiores em relação aos equipamentos e de mais fácil acesso.

#### **4.7.2 Géis secos por liofilização**

As amostras foram caracterizadas morfológicamente pelo MEV, e as respectivas imagens estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28: MEV das amostras de gel muito fraco (A), fraco (B), médio (C) e forte (D) secos por liofilização com magnificação de 500  $\mu\text{m}$ .



As amostras de gel muito fraco e fraco (Figura 28 (A) e (B)) apresentaram maior rugosidade que as demais (Figura 28 (C) e (D)); isto não foi observado nas imagens da microscopia óptica, uma vez que, na MO as imagens eram obtidas com as superfícies externas dos géis, devido a estes serem espessos, resultando na maior dificuldade de interpretação das análises. Já com as imagens de MEV foi possível observar que todas as amostras ficaram unidirecionais, isto também não foi possível de observar em todas as amostras analisadas por MO. Isto comprova um dos objetivos deste trabalho, que foi o desenvolvimento uma técnica adaptada de *ice template* e a obtenção de géis (estruturas porosas) aplicando a técnica desenvolvida.

A unidirecionalidade vai aumentando do gel muito fraco para a forte, provavelmente isso se deva ao aumento da concentração de cálcio (0,0020

mol.L<sup>-1</sup> gel muito fraco; 0,0105 mol.L<sup>-1</sup> gel fraco; 0,0245 mol.L<sup>-1</sup> gel médio e 0,0105 mol.L<sup>-1</sup> gel forte). O íon divalente permite fortes interações com as cadeias poliméricas da pectina, aumentando a reticulação e conseqüentemente formação de gel (NORZIAH et al., 2001; BRACCINI e PÉREZ, 2001). Nos casos dos géis médio e forte também há o aumento de concentração de pectina (0,05% de pectina no gel muito fraco; 0,2% de pectina gel fraco; 0,7% de pectina gel médio e 0,08% de pectina em gel forte). O aumento de concentração das cadeias poliméricas e dos íons divalentes possibilitaram maiores interações entre as cadeias e reticulações, organizando as estruturas de “egg-box” e permitindo a formação de géis porosos unidirecionais.

## **4.8 Caracterização Mecânica**

### **4.8.1 Ensaio de compressão**

Foram realizados ensaios de compressão com os géis para verificar a resistência mecânica destes materiais. Os valores de tensão máxima (Pa) e deformação específica (%) estão apresentados na Figura 29 (A) e (B) e na Tabela 4.

Figura 29: Gráfico de ensaio de compressão dos géis seleccionados. (A) Tensão e (B) deformação específica.

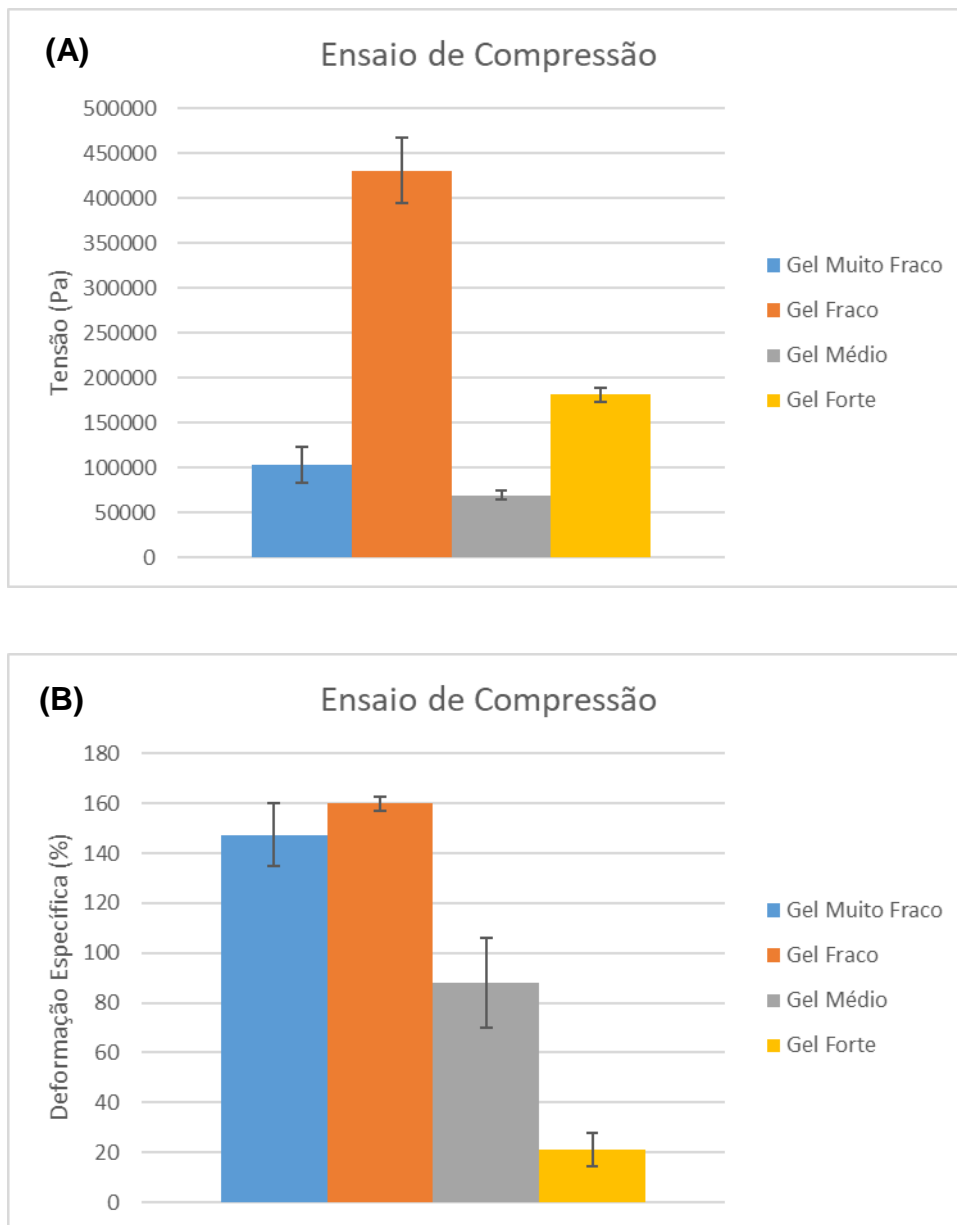




Tabela 4: Tensão máxima e deformação específica para os géis selecionados

Géis Selecionados				
	Tensão Máxima (Pa)	Desvio Tensão	Deformação específica (%)	Desvio Deformação
Muito Fraco	103.161,00	± 19.889,38	147,40	12,69
Fraco	430.863,49	± 36.802,19	159,90	2,78
Médio	69.393,54	± 4.528,15	88,06	18,22
Forte	180.993,70	± 7.745,14	21,32	6,71

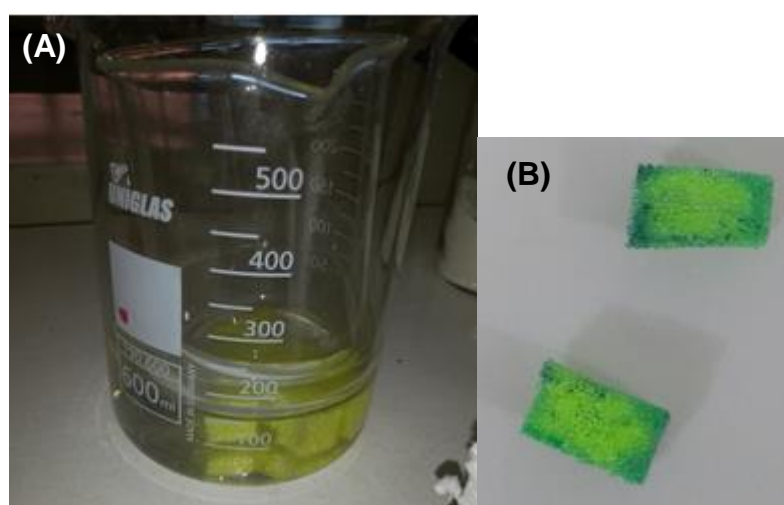
Considerando os valores experimentais (Tabela 4 e Figura 29 (A) e (B)), o material que apresentou melhor resistência foi o gel fraco, entretanto tanto os géis médios (10 amostras) quanto os géis fortes (10 amostras) não puderam ser analisados, uma vez que o equipamento (EMIC) parava os ensaios antes; por isso os valores médios de ambos os materiais provavelmente estejam subestimados e não sejam os valores reais de resistência mecânica.

#### 4.7 Formação do gel (poros) dentro de estrutura porosa

Inicialmente as amostras foram preparadas conforme descrito no item 3.3, entretanto, para melhor visualização, na imagem Figura 30 (A), a solução está sem a presença do corante azul de metileno permitindo observar melhor o sistema de montagem (béquer dentro de béquer mantendo as esponjas em

contato com as soluções). Durante os testes foram preparadas formulações utilizando o azul de metileno, na Figura 30 (B) estão apresentadas amostras de esponjas (estruturas porosas) pós condicionamento com solução de pectina e cálcio (formulação muito fraca), secas por liofilização.

Figura 30: Sistema de preparo dos poros dentro de poros (A), esponja após liofilização (B).



Com o uso do corante, azul de metileno, é possível observar que houve penetração das soluções dos géis pela esponja (material poroso), entretanto, a maior concentração encontra-se nas extremidades. Também foi possível observar que as formulações média e forte ficaram viscosas, o que dificultou a penetração pelo material poroso.

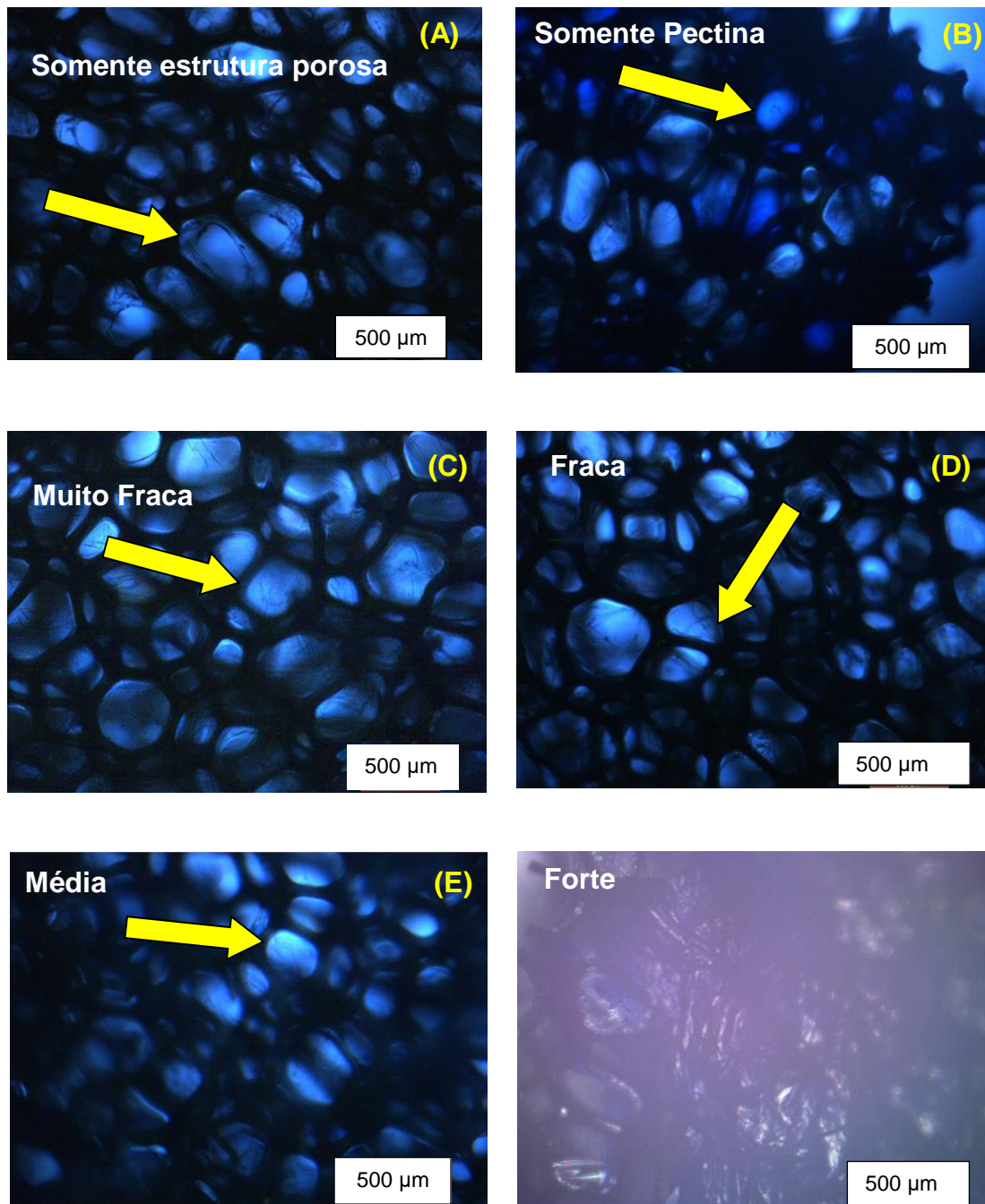
## **4.9 Caracterização Morfológica**

### **4.9.1 Microscopia óptica em estruturas porosas**

#### **4.9.1.1 Géis de estruturas porosas secos a temperatura ambiente**

Foram realizadas as microscopias ópticas nas amostras de estruturas porosas contendo géis em seus poros e secas a temperatura ambiente. Na Figura 31 é possível observar as microscopias obtidas.

Figura 31: Microscopia óptica em materiais porosos contendo géis dentro de seus poros e secas à temperatura ambiente. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo gel muito fraco. (D) Esponja contendo gel fraco. (E) Esponja contendo gel médio. (F) Esponja contendo gel forte.



Na Figura 31 (A) é possível observar somente a estrutura porosa da esponja, e nela há “restos” de poliuretano dentro dos poros.

Na Figura 31 (B) “somente pectina” os poros estão preenchidos e nestas amostras estão apenas as soluções de pectina, sem cálcio, ou seja, há difusão da solução pelos poros, mas não há formação do gel dentro deles.

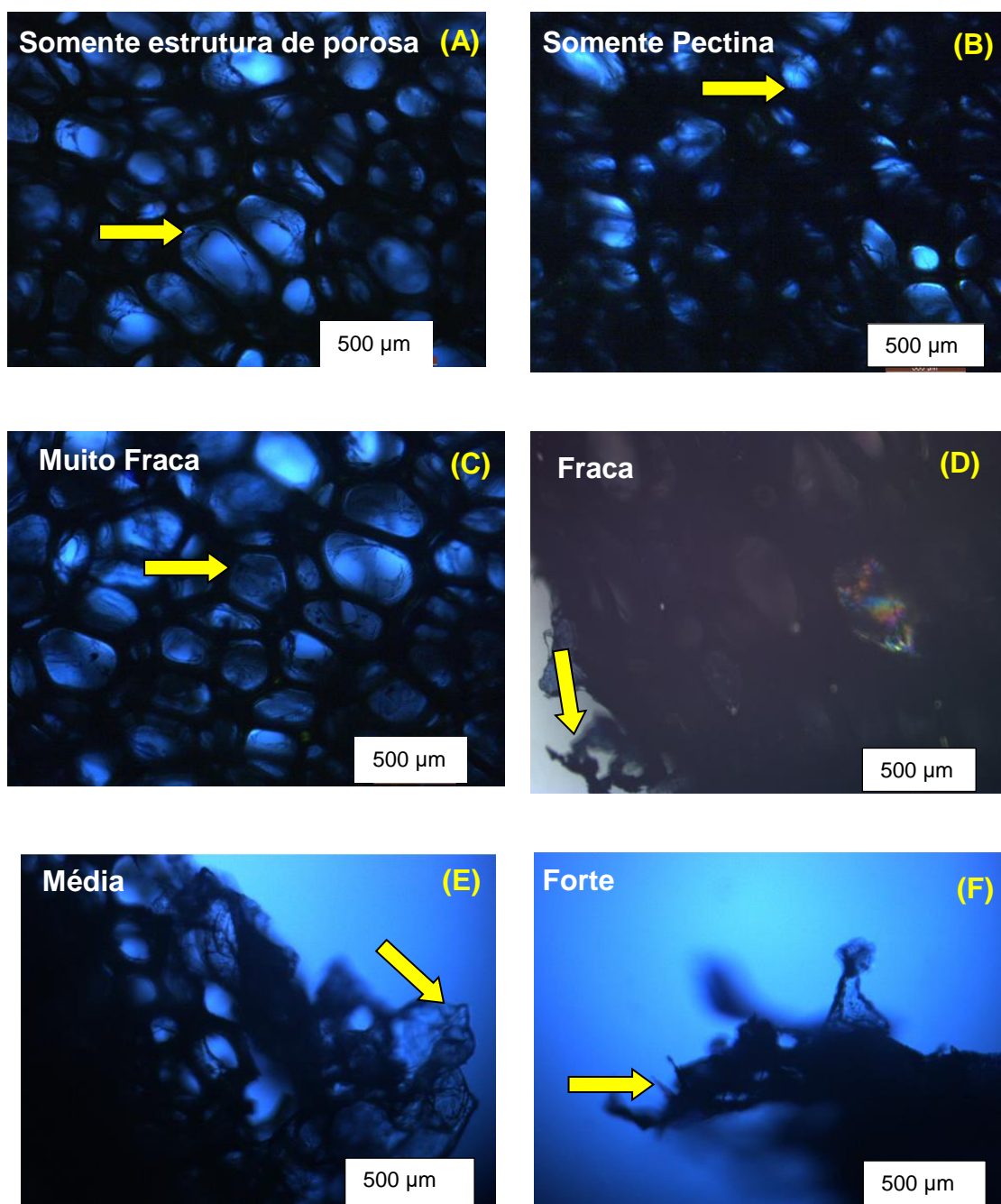
Na Figura 31 (C), (D) e (E) há o preenchimento dos poros e nestes estão os géis muito fraco, fraco e médio, respectivamente, demonstrando que é possível obter estruturas de poros (formação de géis porosos) dentro de poro (PU).

Já na Figura 31 (F) não é possível visualizar os poros da esponja, isto ocorreu devido a solução estar viscosa e provavelmente não permear para dentro dos poros da PU. Observou-se que houve formação de gel na superfície envolvendo a estrutura porosa (PU).

#### **4.9.1.2 Géis dentro de estruturas porosas secos por liofilização**

Foram realizadas as microscopias ópticas nas amostras de estruturas porosas contendo géis em seus poros e secas por liofilização. Na Figura 32 estão as microscopias ópticas.

Figura 32: Microscopia óptica em materiais porosos contendo géis dentro de seus poros e secados por liofilização. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo gel muito fraco. (D) Esponja contendo gel fraco. (E) Esponja contendo gel médio. (F) Esponja contendo gel forte.



Assim como na Figura 31 (A), na Figura 32 (A) é possível observar “restos” de poliuretana dentro dos poros.

Na Figura 32 (B) “somente pectina” os poros aparentam estar preenchidos, mas apenas pela solução de pectina não há formação de géis nos poros da estrutura porosa (PU), o mesmo já observado na Figura 31 (B).

Na Figura 32 (C) há o preenchimento do poro com a solução, demonstrando que foi possível obter estrutura de poro (formação do gel poroso) dentro de poro (PU) com a formulação muito fraca.

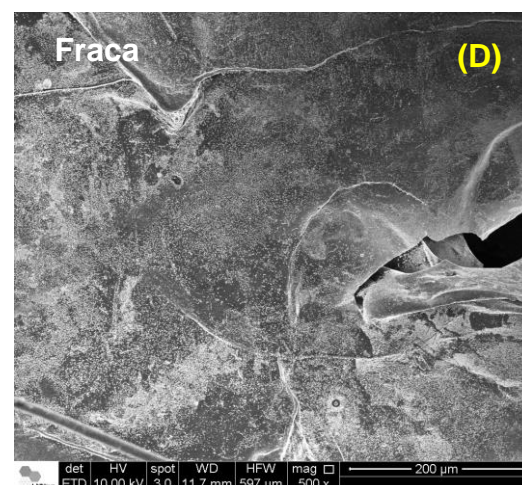
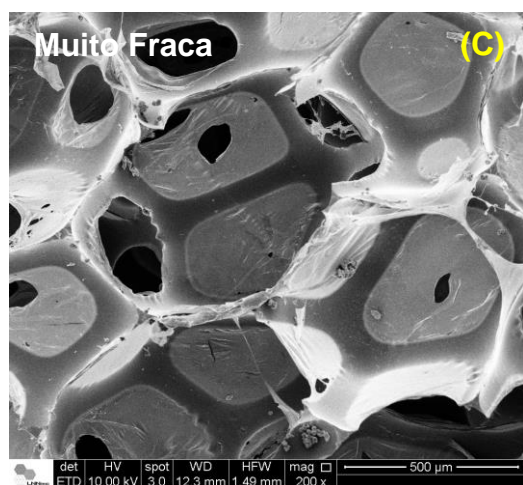
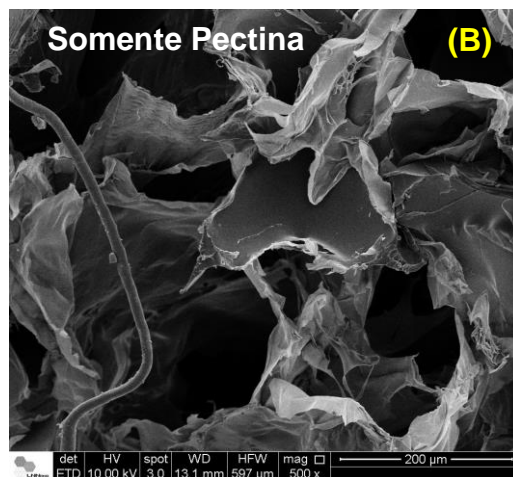
Já na Figura 32 (D), (E) e (F) estruturas porosas fraca, média e forte, respectivamente, apresentam a formação dos géis fora dos poros. Provavelmente estas soluções não permearam homoganeamente pelo material poroso, e isto não era esperado para a amostra contendo solução fraca; uma vez que esta não apresentou aumento de viscosidade durante seu preparo.

## **4.9.2 Microscopia eletrônica de varredura**

### **4.9.2.1 Poros dentro de poros secos por liofilização**

As amostras de poros dentro de poros secos por liofilização foram caracterizadas morfológicamente pela técnica de MEV e as imagens estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33: MEV das amostras de poro dentro de poro. (A) somente estrutura porosa, (B) somente pectina, (C) poro (muito fraca) dentro de poro e (D) poro (fraca) dentro de poro.





A amostra somente de esponja (Figura 33 (A)), assim como na MO também apresentava alguns poros “preenchidos” com a própria PU. A imagem dos poros contendo somente solução de pectina (Figura 33 (B)) apresenta estruturas “soltas” que recobrem os poros. Isso não foi possível de ser observado por MO (Figura 32 (B)), estas estruturas não são os géis são pectinas secas.

Na amostra porosa contendo gel muito fraco (Figura 33 (C)) os poros estão preenchidos pelo gel. Já com o gel fraco (Figura 33 (D)) ocorreu o mesmo que o observado em MO (Figura 32 (D)), os géis revestiram as superfícies das esponjas e não foi possível observar se houve permeação das soluções pelas estruturas porosas e posterior formação do gel ou se houve formação do gel apenas por fora da estrutura porosa (esponja).

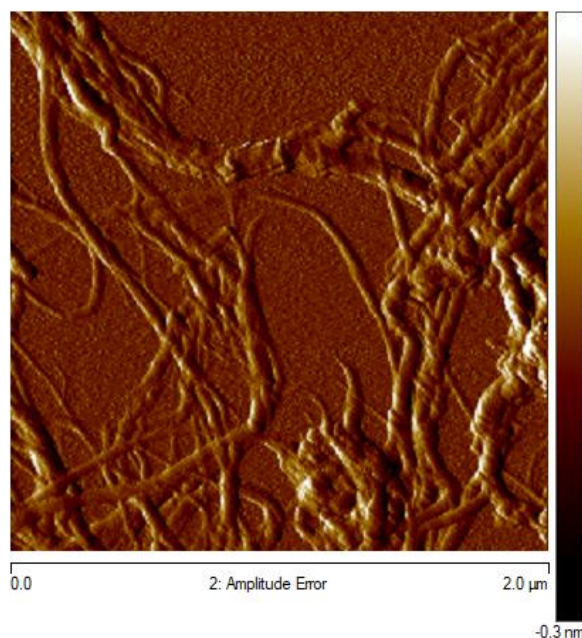
Como foi possível observar formação dos géis fraco na parte externa da esponja, e não dentro dos poros da PU (não ocorreu difusão da solução e formação de estrutura de poro dentro de poro), não foi realizado MEV das estruturas porosas contendo géis médio e forte.

#### **4.10 Nanocompósito**

##### **4.10.1 Nanofibrila de celulose – NFC**

As NFC's utilizadas neste projeto foram doadas pela Suzano e sua fonte de extração é o eucalipto. A caracterização morfológica das nanofibrilas foi realizada a partir das imagens de AFM apresentadas na Figura 34.

Figura 34: Imagem de AFM das NFC's



Não foi possível obter a média das medidas de comprimento, devido as nanofibras ficarem aglomeradas e serem longas, chegando em escala de micrometros, e de difícil isolamento. O diâmetro médio destas NFC's é de  $7,01 \pm 1,06$  nm, valor médio de vinte medidas em diferentes nanofibrilas.

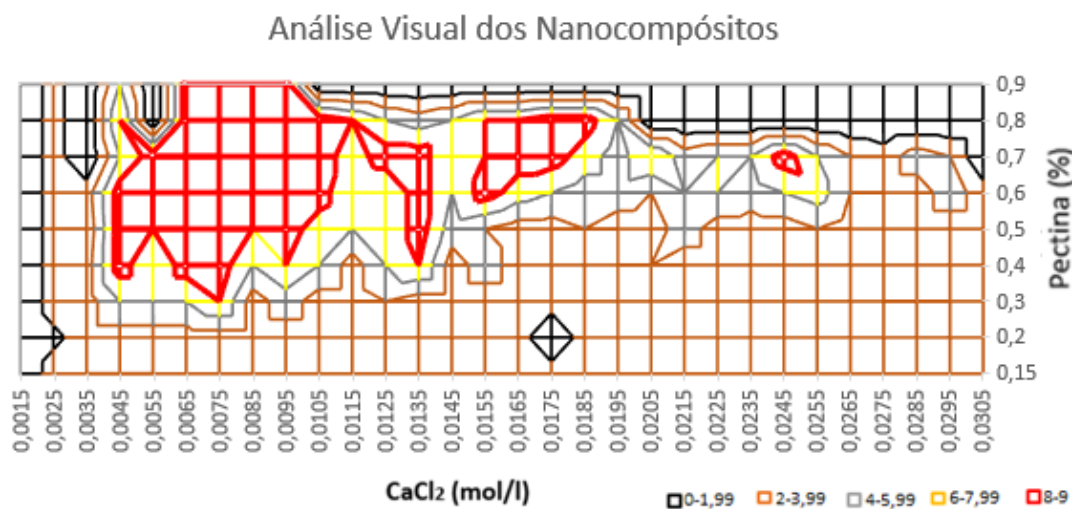
Ferreira e colaboradores (2017) determinaram a morfologia das NFC's utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e obtiveram diâmetros de 40-100nm. Os valores obtidos são maiores que o encontrado no presente trabalho; entretanto os autores, além de utilizar o MET, não descrevem o método de obtenção das NFC's, o que dificulta a comparação entre os resultados.

Khalil e colaboradores (2014) definem como celulose nanofibrilada materiais com diâmetro de 5 a 60 nm e diferentes micrômetros de comprimento; se a NFC for extraída de madeira, beterraba, tubérculo da batata e cânhamo. A fonte da NFC utilizada neste trabalho é de eucalipto; portanto está dentro da faixa citada na literatura.

#### 4.10.2 Varredura

A Figura 35 apresenta a varredura com diferentes nanocompósitos contendo diferentes concentrações de pectina, cálcio e 5% m/m de NFC. Assim como nos géis, para cada nanocompósito formado foi realizada uma avaliação qualitativa quanto à “resistência física – aspecto visual” do material, gerandopor meio da qual foram obtidas notas que resultaram no gráfico apresentado na Figura 35, onde em vermelho estão evidenciados os melhores nanocompósitos, os denominados fortes.

Figura 35: Varredura dos nanocompósitos formados. Região vermelha destacando os nanocompósitos fortes.



Nos nanocompósitos, os melhores materiais formados encontram-se em duas regiões, uma na região entre 0,4% e 0,8% de pectina e entre 0,0045 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0135 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>; e a outra entre 0,6% e 0,8% de pectina e entre 0,0155 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0185 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, todas as formulações contendo 5% m/m de NFC. A faixa de nanocompósitos denominados fortes é maior que a faixa dos géis; isto é um indicativo que os nanocompósitos são mais resistentes mecanicamente se comparado aos materiais sem uso de nanofibrila de

celulose. A melhor região para os géis fortes está entre 0,5% e 0,8% de pectina e entre  $0,0065 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,0175 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ , uma região um pouco menor que a dos nanomateriais obtidos.

As amostras foram pesadas (massas iniciais e finais) a fim de observar em quais concentrações foram obtidos os melhores rendimentos em massa. As Figuras 36 e 37 ilustram as médias das massas iniciais e finais, respectivamente.

Figura 36: Gráfico das médias das massas iniciais dos nanocompósitos em diferentes concentrações.

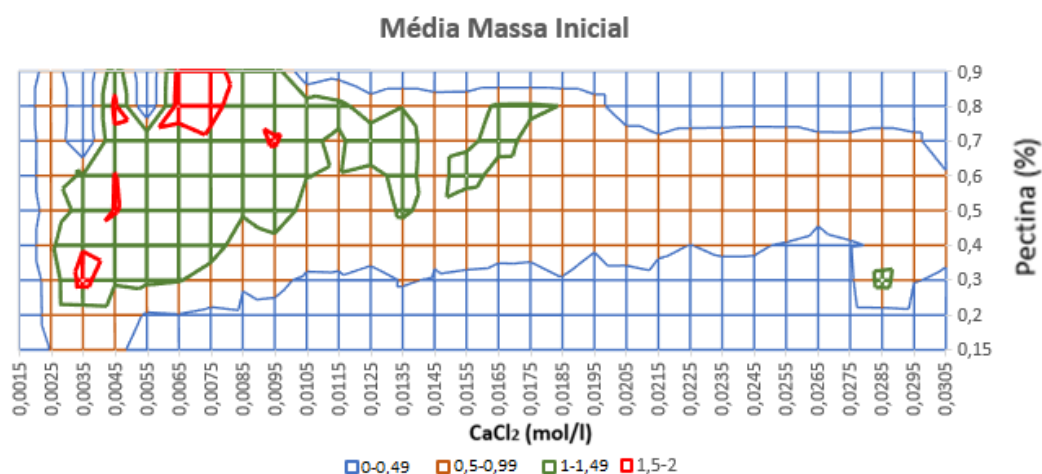
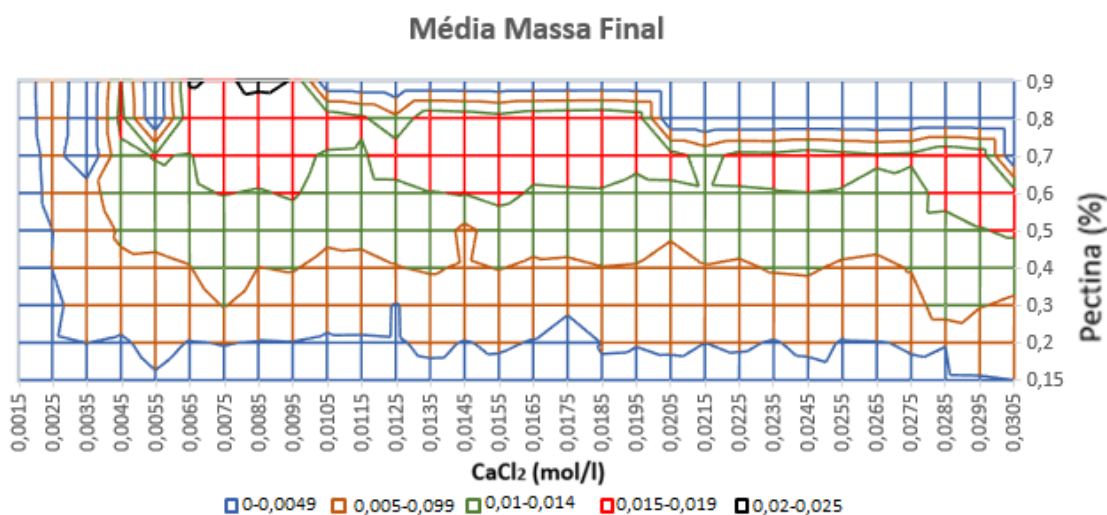


Figura 37: Gráfico das médias das massas finais dos nanocompósitos em diferentes concentrações.

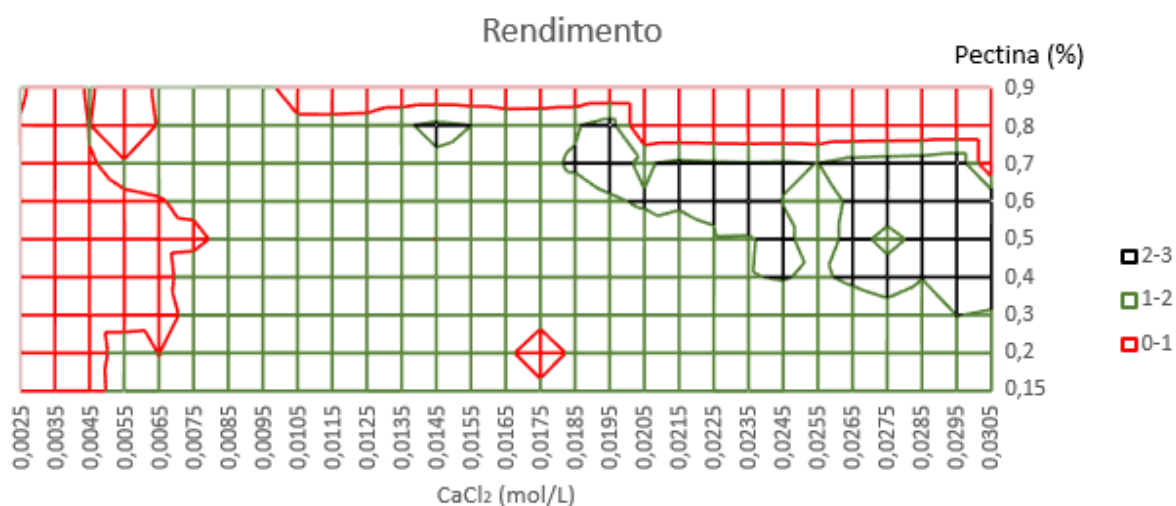


Nas Figuras 36 e 37 estão evidenciados os maiores valores de massas (coloração vermelha e verde para as massas iniciais, e vermelha e preta nas massas finais), nas quais foi possível observar que as regiões de maiores massas iniciais correspondem parcialmente à região de maiores massas finais; isto era esperado e não havia sido observado nos géis.

Os nanocompósitos mais fortes (região entre 0,4% e 0,8% de pectina e entre 0,0045 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0135 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> e entre 0,6% e 0,8% de pectina e entre 0,0155 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0185 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, todas as formulações contendo 5% m/m de NFC) apresentaram maiores valores de massas iniciais e finais demonstrando que a melhoria na “resistência física” do material (muito fraco, fraco, médio e forte) está relacionada com a presença da NFC, diferentemente do gel em que a resistência física está relacionada a presença da água que os géis conseguem reter em suas estruturas.

Também foi realizado o cálculo do rendimento dos materiais formados (Figura 38).

Figura 38: Rendimento dos nanocompósitos.



Os rendimentos de todos os nanocompósitos foram acima de 97% (Figura 38). A região de melhores nanocompósitos formados (região entre 0,4% e 0,8% de pectina e entre 0,0045 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0135 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>; e entre 0,6% e 0,8% de pectina e entre 0,0155 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0185 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, todas as formulações contendo 5% m/m de NFC) não corresponderam aos melhores rendimentos (0,3% a 0,7% de pectina e 0,0185 mol.L<sup>-1</sup> a 0,0305 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>), não apresentando correlação direta.

A fim de ilustrar os diferentes nanocompósitos obtidos experimentalmente, na Figura 39 há imagens dos materiais formados e selecionados; estes foram utilizados para a caracterização morfológica e mecânica.

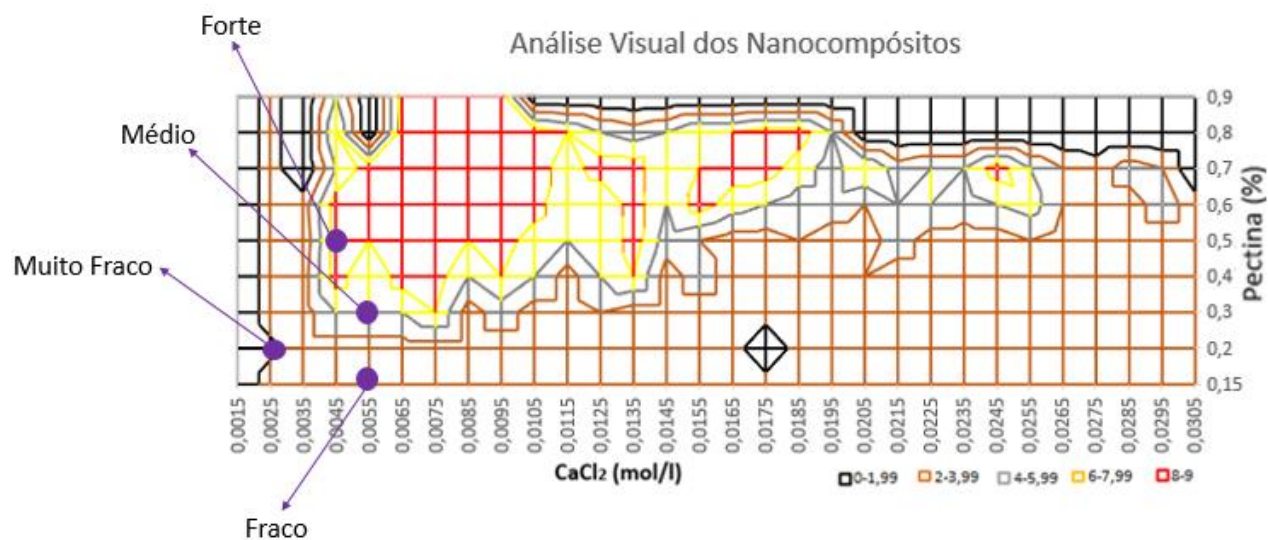
Figura 39: Imagem dos nanocompósitos selecionados.



A partir das imagens apresentadas na Figura 39 é possível observar a diferença no aspecto visual dos nanocompósitos formados (“muito fraco”, “fraco”, “médio” e “forte”). Embora a amostra fraca seja a maior, ela é menos “resistente mecanicamente” que a média e a forte. Com os nanocompósitos porosos formados também atingiu-se um dos objetivos do trabalho, em que foi desenvolvido nanomateriais porosos utilizando a técnica de *ice template* adaptada.

Na Figura 40 encontram-se identificadas as amostras selecionadas que seguirão com as demais caracterizações, são elas: muito fraca contendo 0,2% de pectina, 5% m/m NFC e  $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ ; fraca contendo 0,15% de pectina, 5% m/m NFC e  $0,0055 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ ; média contendo 0,3% de pectina, 5% m/m NFC e  $0,0055 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  e; forte contendo 0,5% de pectina, 5% m/m de NFC e  $0,0045 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ .

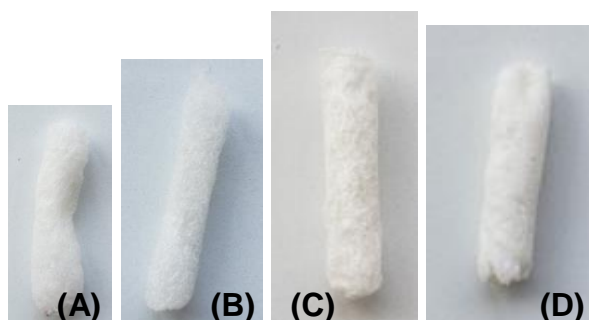
Figura 40: Identificação dos nanocompósitos selecionados no gráfico de varredura.



#### 4.11 Secagem dos nanocompósitos

Todas as amostras secas por liofilização mantiveram a mesma estrutura do nanocompósito pós descongelamento (Figura 41), este resultado também foi observado em gel de alginato e cálcio no trabalho de Gonçalves (2018) e nos géis selecionados e descritos neste trabalho (item 4.5).

Figura 41: Imagens dos nanocompósitos liofilizados. (A) Muito fraco, (B) fraco, (C) médio e (D) forte.



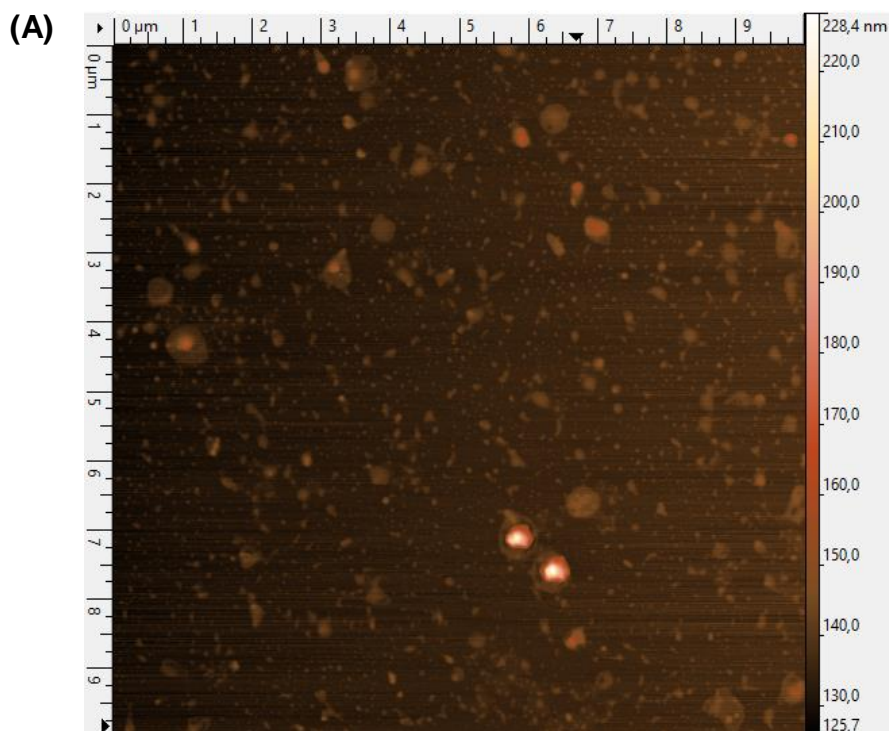


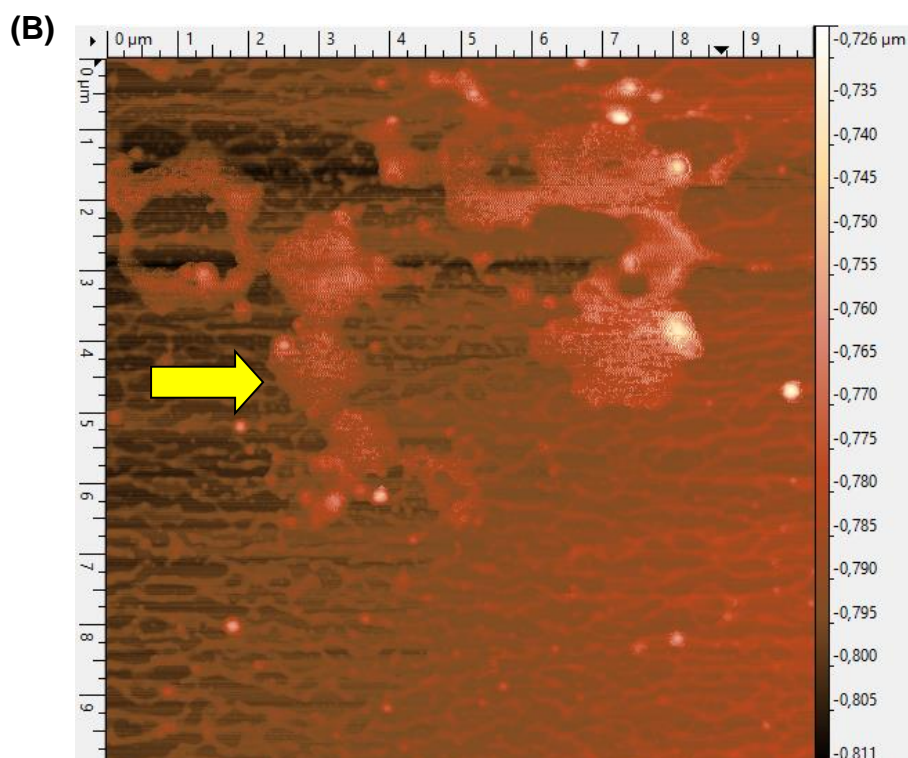
## 4.12 Caracterização Morfológica

### 4.12.1 Microscopia de força atômica

Foram realizadas análises de AFM com os líquidos que ficaram nos *ependorfs* pós o descongelamento das amostras (nanocompósito muito fraco e fraco), para verificar se as NFC's não ficaram na parte líquida ao invés de difundirem para o interior do gel e formar os nanocompósitos. Na Figura 42 encontram-se as imagens de AFM.

Figura 42: Imagens de AFM dos líquidos presentes nos *ependorfs* pós descongelamento dos nanocompósitos. (A) Muito fraco e (B) fraco.





A partir das imagens apresentadas na Figura 42 ((A) e (B)) é possível observar que não há o aparecimento das NFC's nas amostras dos líquidos residuais pós descongelamento; não há estruturas similares às presentes na Figura 34, do emaranhado das nanofibrilas de celulose, o que permite afirmar que as NFC's se difundiram para dentro do gel, formando os nanocompósitos.

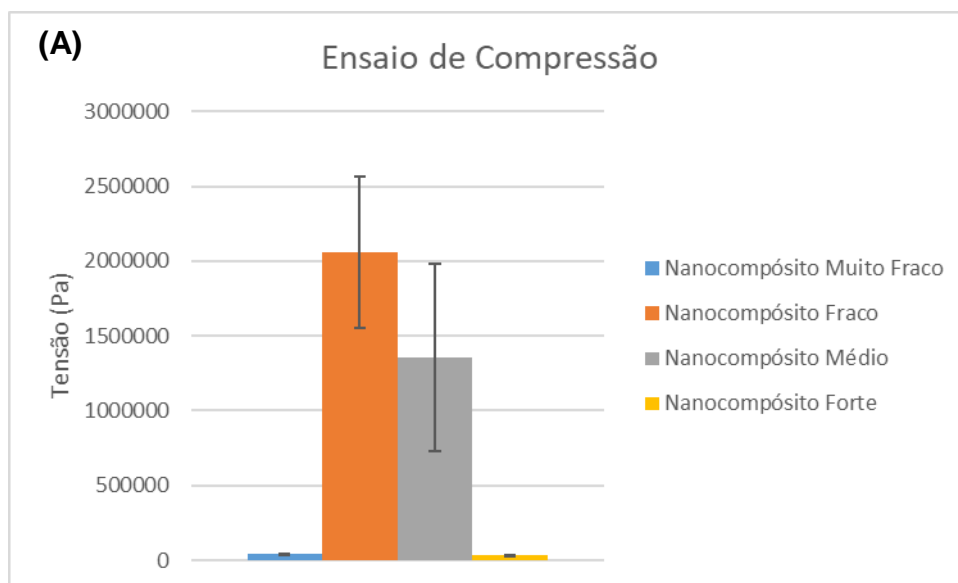
Também é possível observar a presença de pectina residual que ficou nos líquidos pós descongelamento dos géis. As pectinas são essas “ondas” indicada com a seta na imagem da Figura 42 (B), essas estruturas também foram observadas por Wang e colaboradores (2020).

## 4.13 Caracterização Mecânica

### 4.13.1 Ensaio de compressão dos nanocompósitos

Foram realizados ensaios de compressão com os nanocompósitos para verificar a resistência mecânica dos nanomateriais. Os valores de tensão máxima (Pa) e deformação específica (%) encontram-se na Figura 43 (A) e (B) e na Tabela 5.

Figura 43: Gráficos de compressão dos nanocompósitos selecionados. (A) Tensão e (B) deformação específica.



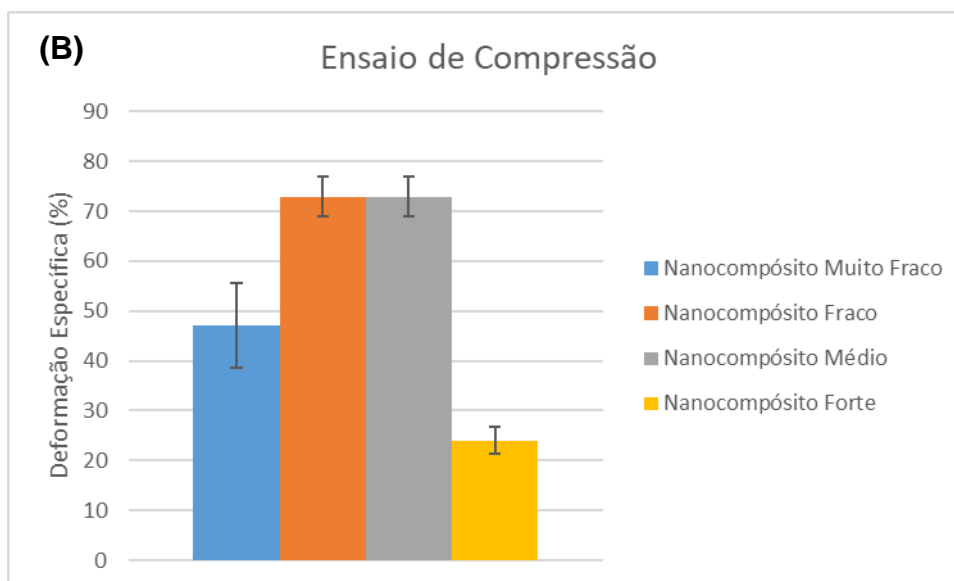


Tabela 5: Tensão máxima e deformação específica dos nanocompósitos selecionados

Nanocompósitos Selecionados				
	Tensão Máxima (Pa)	Desvio Tensão	Deformação específica (%)	Desvio Deformação
Muito Fraco	40.501,74	± 4.705,55	47,10	± 8,52
Fraco	2.057.461,27	± 506.329,13	72,95	± 3,94
Médio	1.353.232,28	± 626.131,73	72,93	± 3,98
Forte	32.730,36	± 2.899,14	24,00	± 2,70

Considerando os valores experimentais, o material que apresentou melhor resistência foi o nanocompósito fraco, entretanto tanto os nanocompósitos médio (10 amostras) quanto os nanocompósitos forte (9

amostras) não puderam ser analisados, uma vez que os ensaios não foram até o final; então acredita-se que os valores médios de ambos materiais estejam subestimados e não sejam os valores reais de resistências mecânicas, isto também foi observado nos ensaios com os géis.

Em relação à resistência mecânica dos nanocompósitos, é possível observar que os nanomateriais fraco e médio apresentaram valores em tensão superiores aos obtidos nos géis (Figura 43 (A)); ou seja, a adição das NFC's melhorou as propriedades mecânicas dos géis. Os nanocompósitos fracos tiveram seus valores de tensão 4,8 vezes maior que o valor dos géis; enquanto que a deformação apresentou uma redução em aproximadamente metade do valor obtido nos géis; já os nanocompósitos médio apresentaram um aumento de 19,5 vezes em tensão máxima se comparado aos géis, enquanto que a deformação reduziu em 8,8% se comparado aos géis médio.

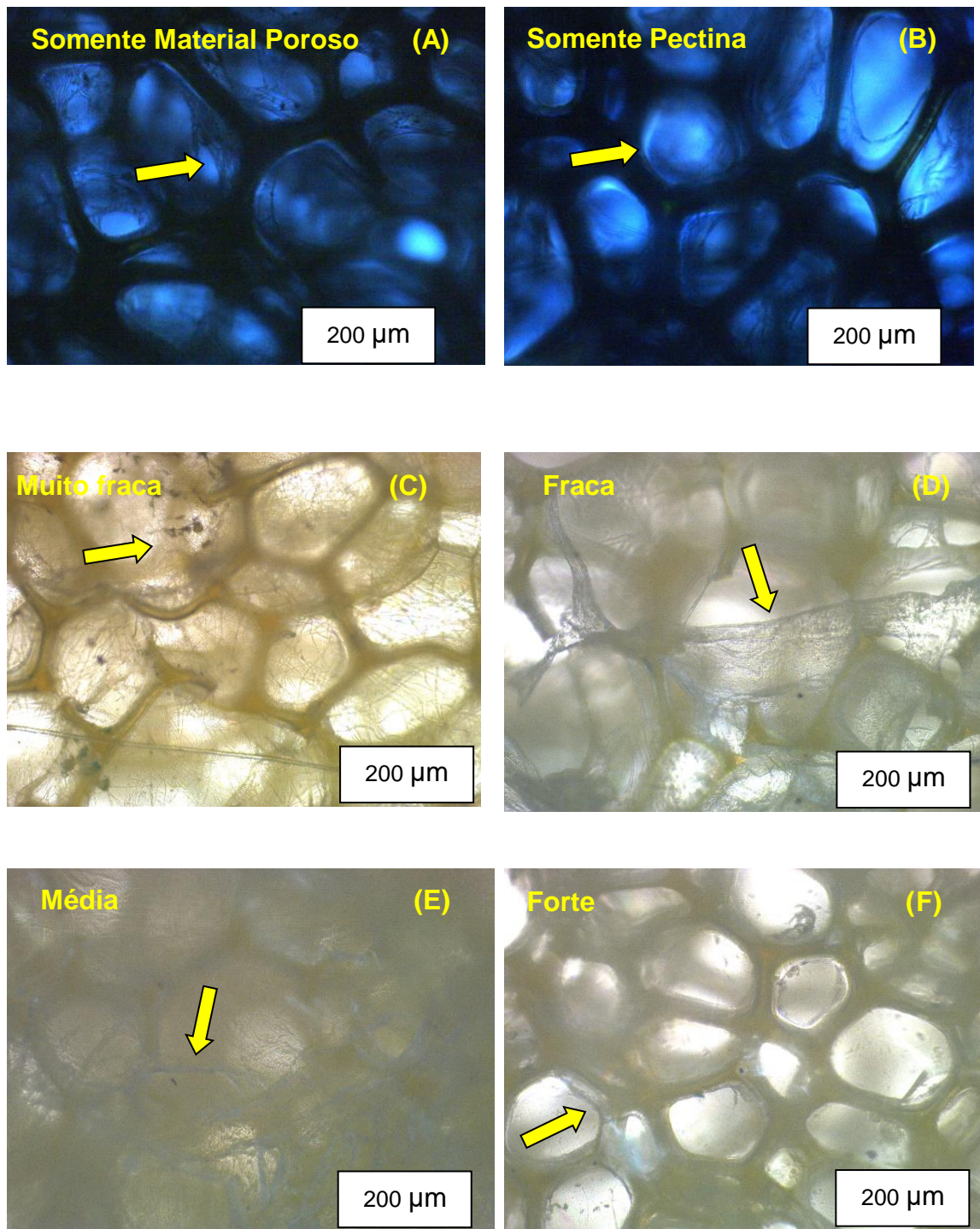
Em relação à deformação (Figura 43 (B)), os nanocompósitos são menos elásticos (obtenção de menores valores de deformação) se comparado aos géis; isto também era esperado; uma vez que as NFC's aumentam a cristalinidade do sistema, o que resulta em diminuição da elasticidade, ou seja, menores valores de deformação nos nanomateriais (DAMASIO, 2015).

#### **4.14 Formação do nanocompósito (poros) dentro de estrutura porosa**

##### **4.14.1 Microscopia óptica em nanocompósitos dentro de estruturas porosas secas a temperatura ambiente**

Inicialmente foram preparadas as amostras conforme descrito no item 3.5, pós descongelamento parte das amostras foi seca por liofilização e a outra parte foi seca a temperatura ambiente. Na Figura 44 encontram-se as imagens das microscopias ópticas pós secagem a temperatura ambiente das estruturas de poros (nanocompósitos) dentro de poros.

Figura 44: Microscopia óptica em materiais porosos contendo nanocompósito dentro de seus poros e secos a temperatura ambiente. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo nanocompósito muito fraco. (D) Esponja contendo nanocompósito fraco. (E) Esponja contendo nanocompósito médio. (F) Esponja contendo nanocompósito forte.



Na Figura 44 (A) é possível observar somente a estrutura porosa da esponja, e nela há fragmentos de poliuretano dentro dos poros.

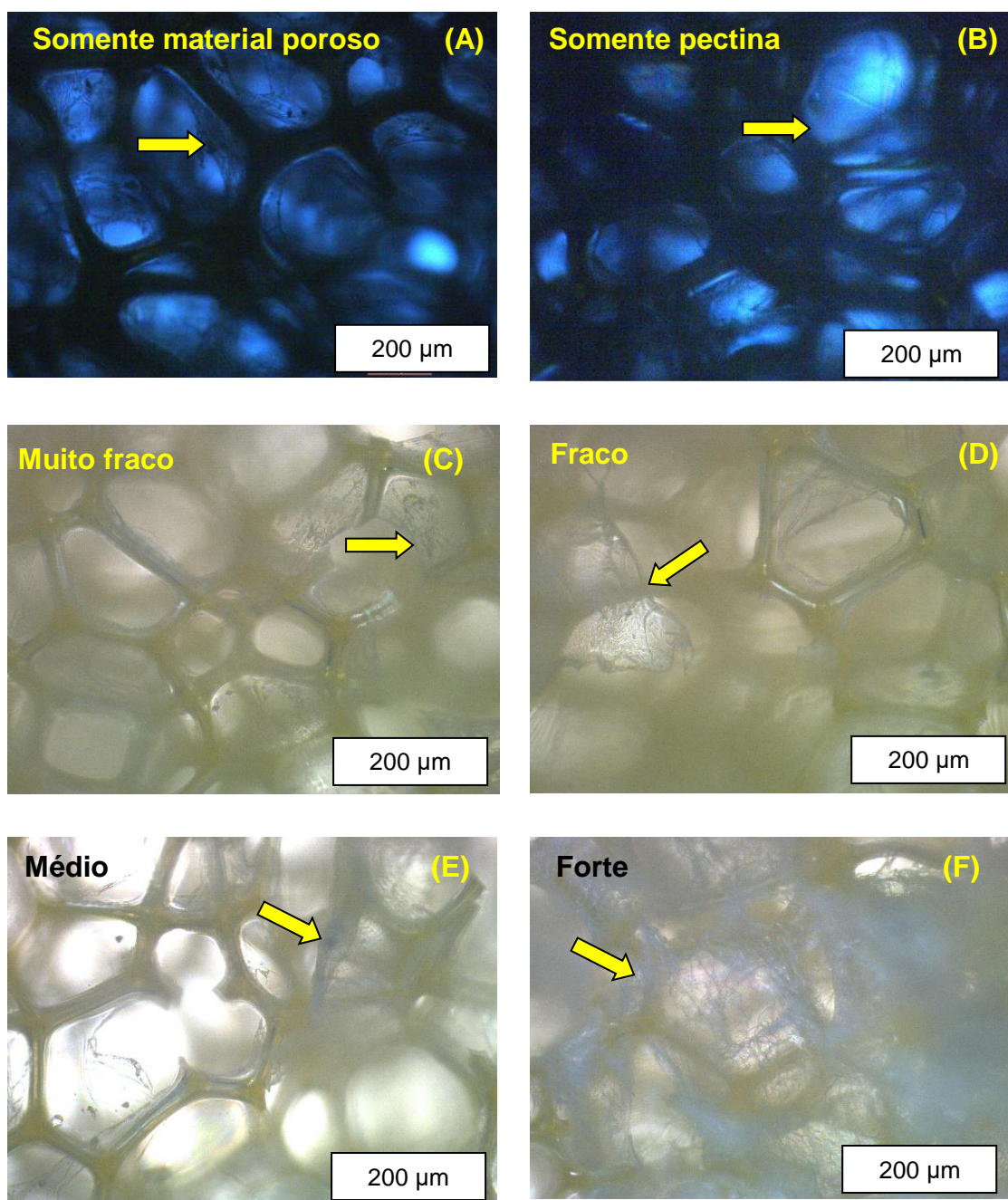
Na Figura 44 (B) os poros estão preenchidos e nestas amostras estão apenas as soluções de pectina, sem cálcio, ou seja, há difusão da solução pelos poros, mas não há formação do nanocompósito.

Já na Figura 44 (C), (D) e (E), (F) não é possível visualizar perfeitamente os poros da esponja, nas imagens é possível observar que provavelmente não houve permeações das soluções para dentro dos poros, estas ficaram nas superfícies e formaram camadas de nanocompósitos envolvendo as estruturas porosas.

#### **4.14.2 Microscopia óptica em nanocompósitos dentro de estruturas porosas secos por liofilização**

Foram realizadas as microscopias ópticas nas amostras de estruturas porosas contendo nanocompósito em seus poros e secos por liofilização. Na Figura 45 é possível observar as microscopias.

Figura 45: Microscopia óptica em materiais porosos contendo nanocompósitos dentro de seus poros e secos por liofilização. (A) Somente material poroso (esponja). (B) Somente solução de pectina dentro da esponja. (C) Esponja contendo nanocompósito muito fraco. (D) Esponja contendo nanocompósito fraco. (E) Esponja contendo nanocompósito médio. (F) Esponja contendo nanocompósito forte.





Na Figura 45 (A), (B), (C), (D) e (E), (F) as microscopias apresentaram os mesmos resultados apresentados na Figura 44. Na Figura 45 ((C), (D) e (E), (F)) não é possível visualizar perfeitamente os poros da esponja, com as microscopias é possível observar que provavelmente não houve permeações das soluções para dentro dos poros, estas ficaram na superfície e formaram camadas envolvendo as estruturas porosas.

#### **4.14.3 Microscopia eletrônica de varredura em nanocompósitos dentro de estruturas porosas**

Conforme observado nas Figuras 44 e 45, provavelmente não houveram difusões dos nanocompositos pelas estruturas porosas, sendo assim não foram realizadas as microscopias de MEV, pois não foram observadas as formações das estruturas desejadas.

#### **4.15 Compósito**

Os compósitos foram preparados com as fibras da parte central das folhas da macrófita conhecida popularmente como taboa (*Typha domingensis*, fase de reforço). A imagem ilustrativa da planta esta apresentada na Figura 46.

Figura 46: Foto da taboa, *Typha domingensis*. Imagem tirada no local da coleta, dia 26 de maio de 2011 na região de Sorocaba, SP - Brasil.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente foram preparadas formulações com as fibras jovens e com as fibras senescentes das partes centrais das folhas da taboa, entretanto as senescentes não difundiram para dentro do gel (Figura 47 (A) amostra da esquerda). Como são fibras de coloração amarela esverdeada (jovem) e marrom (senescente) a identificação é fácil. Com isso, os testes seguiram apenas com as fibras jovens (Figura 47 (A) amostra da esquerda e (B)).

Figura 47: Imagem dos compósitos preparados . (A) *Eppendorf* da esquerda contendo fibras jovens e da direita contendo fibras senescentes, (B) compósito contendo fibras jovens após secagem em estufa 60°C.



Inicialmente foram preparadas amostras conforme a descrição na Tabela 6, considerou-se as mesmas formulações selecionadas dos nanocompósitos substituindo a nanofibrila de celulose pelas fibras da taboa.

Tabela 6: Composição dos compósitos

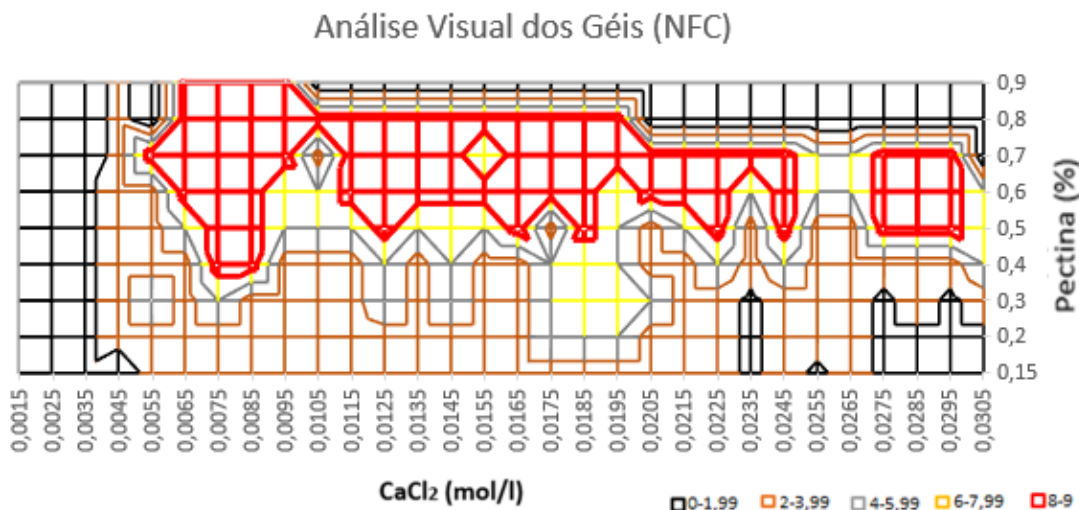
Compósitos			
"Muito fraco"	"Fraco"	"Médio"	"Forte"
Pectina 0,2%	Pectina 0,15%	Pectina 0,3%	Pectina 0,5%
CaCl <sub>2</sub> 0,0025 mol. l <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0055 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0055 mol.L <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub> 0,0045 mol.L <sup>-1</sup>
Taboa Jovem 5%	Taboa Jovem 5%	Taboa Jovem 5%	Taboa Jovem 5%

Foram realizados ensaios mecânicos com 10 amostras de cada compósito preparado (Tabela 6), mas todos os ensaios apresentaram resultados insatisfatórios, não sendo possível analisá-los; pois aparentemente não houve a formação de um compósito onde tivesse melhoria das propriedades mecânicas. Sendo assim, decidiu-se por fazer a varredura e realizar os ensaios mecânicos em cada concentração; para posteriormente ser possível selecionar um compósito muito fraco, fraco, médio e forte; uma vez que, somente pelo aspecto visual não houve correlação com as propriedades mecânicas.

#### **4.15.1 Varredura**

Na Figura 48 há a varredura com diferentes compósitos contendo diferentes concentrações de pectina, cálcio e 5% m/m de fibra de taboa. Para cada compósito formado, assim como nos géis e nanocompósitos, a partir de uma avaliação qualitativa quanto a “resistência física – aspecto visual” do material, foi dada uma nota ao compósito formado e a somatória das notas permitiu desenvolver o gráfico da Figura 48.

Figura 48: Varredura dos compósitos formados. Em destaque (vermelho) estão os compósitos fortes.



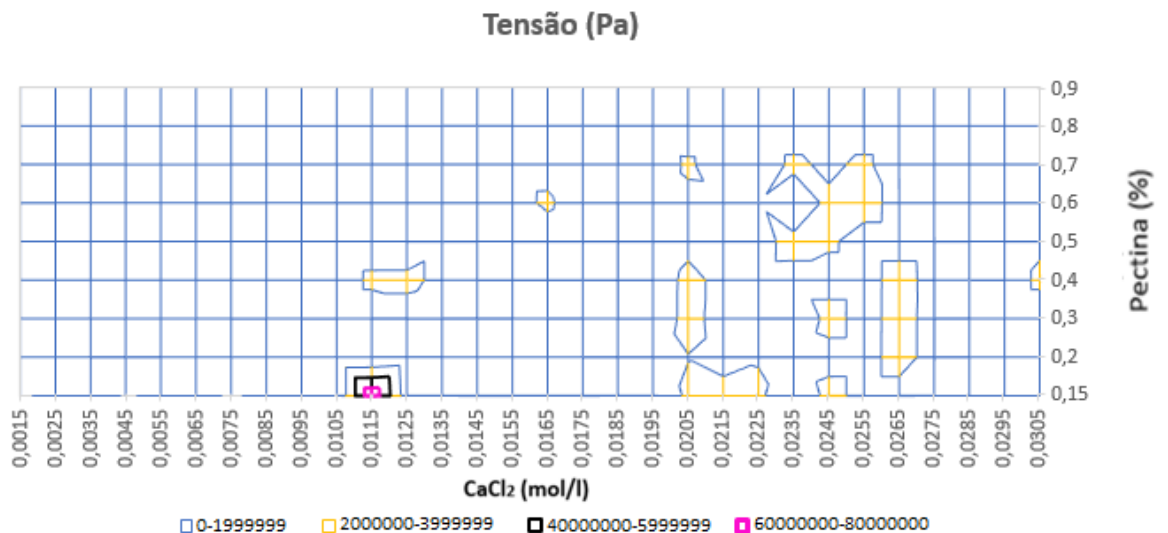
Nos compósitos os melhores materiais formados encontram-se em duas regiões, sendo elas: região entre 0,5% e 0,7% de pectina e entre 0,0065 mol. L<sup>-1</sup> e 0,0245 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>; e entre 0,5% e 0,7% de pectina e entre 0,0275 mol.L<sup>-1</sup> e 0,0295 mol.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, todas as formulações contendo 5% m/m de taboa (Figura 48). A faixa total de obtenção de compósitos denominados fortes é maior que a faixa dos nanocompósitos e dos géis, isto é um indicativo que provavelmente há formulações de compósitos mais resistentes mecanicamente se comparado aos materiais sem uso de reforço (gel).

#### 4.15.2 Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de compressão com todos os compósitos, testes em triplicatas com cada formulação, assim foi possível verificar a

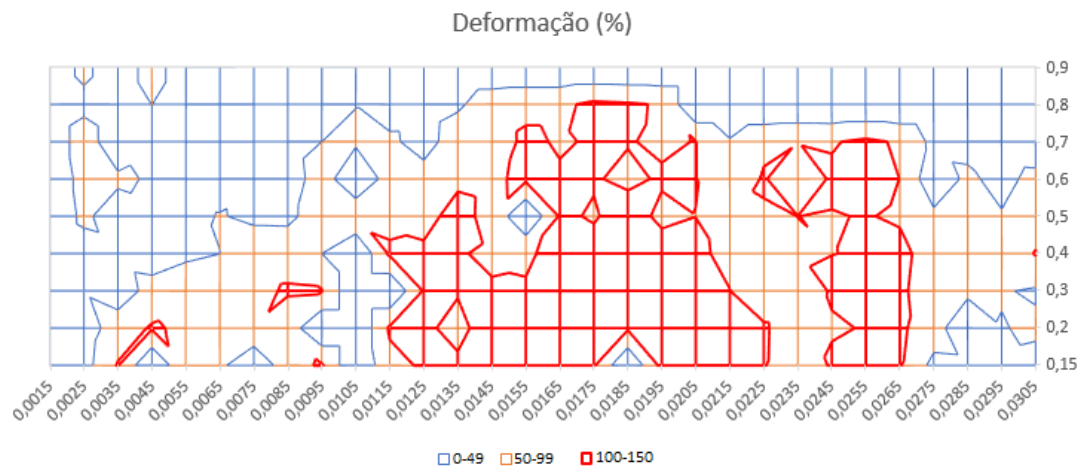
resistência mecânica destes materiais e selecionar os compósitos muito fraco, fraco, médio e forte; os gráficos estão apresentados nas Figuras 49 e 50.

Figura 49: Tensão dos compósitos.



Com o gráfico de tensão máxima (Figura 49) é possível observar que os maiores valores de tensão foram obtidos em regiões de compósitos "médios" e não nos "fortes". Os materiais que apresentaram melhores aspectos qualitativos não corresponderam a melhores propriedades mecânicas, isto provavelmente ocorreu porque assim como nos géis e nos nanocompósitos alguns ensaios não foram realizados até o fim; ou seja, estes valores para os materiais fortes não correspondem aos valores finais dos ensaios, deixando suas resistências a ruptura "inferiores". Na Figura 50 é apresentado o gráfico das deformações específicas dos compósitos.

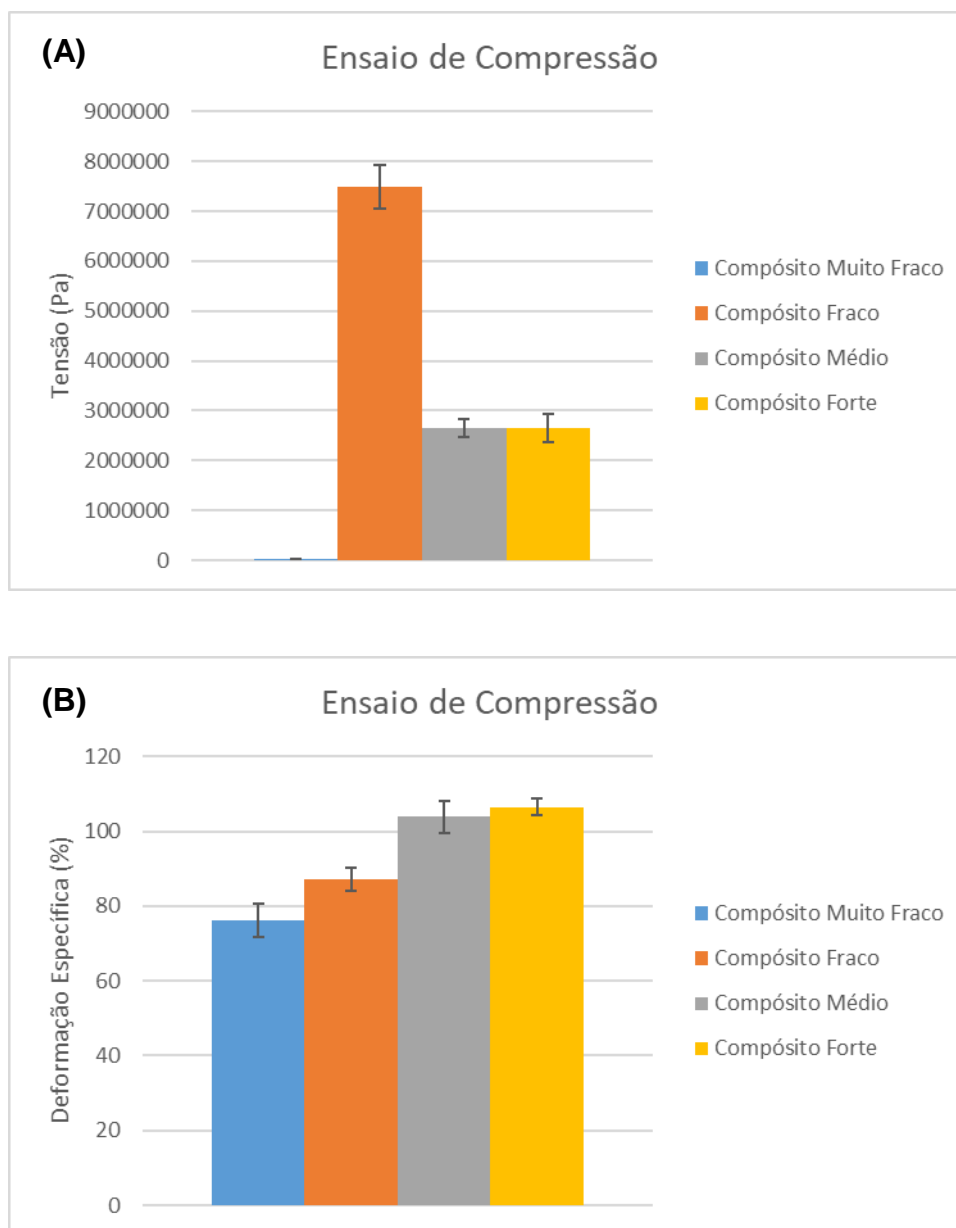
Figura 50: Deformação dos compósitos.



Os compósitos apresentaram valores altos para a resistência a deformação chegando a 150% (Figura 50, região vermelha em destaque), valores próximos aos valores obtidos nos géis, estruturas sem reforços. Diferentemente dos nanocompósitos, os compósitos apresentaram maiores valores de resistência à deformação; ou seja, os compósitos são os materiais com melhores propriedades mecânicas se comparado ao material sem reforço, gel.

Na Figura 51 (A) e (B) há gráficos com os valores máximos de tensão e deformação obtidos para os compósitos selecionados (triplicata). Os materiais selecionados seriam preparados e testados com 10 amostras para cada formulação, entretanto não foi possível com a quarentena do COVID-19.

Figura 51: Ensaio de compressão dos compósitos. (A) Tensão e (B) deformação específica.



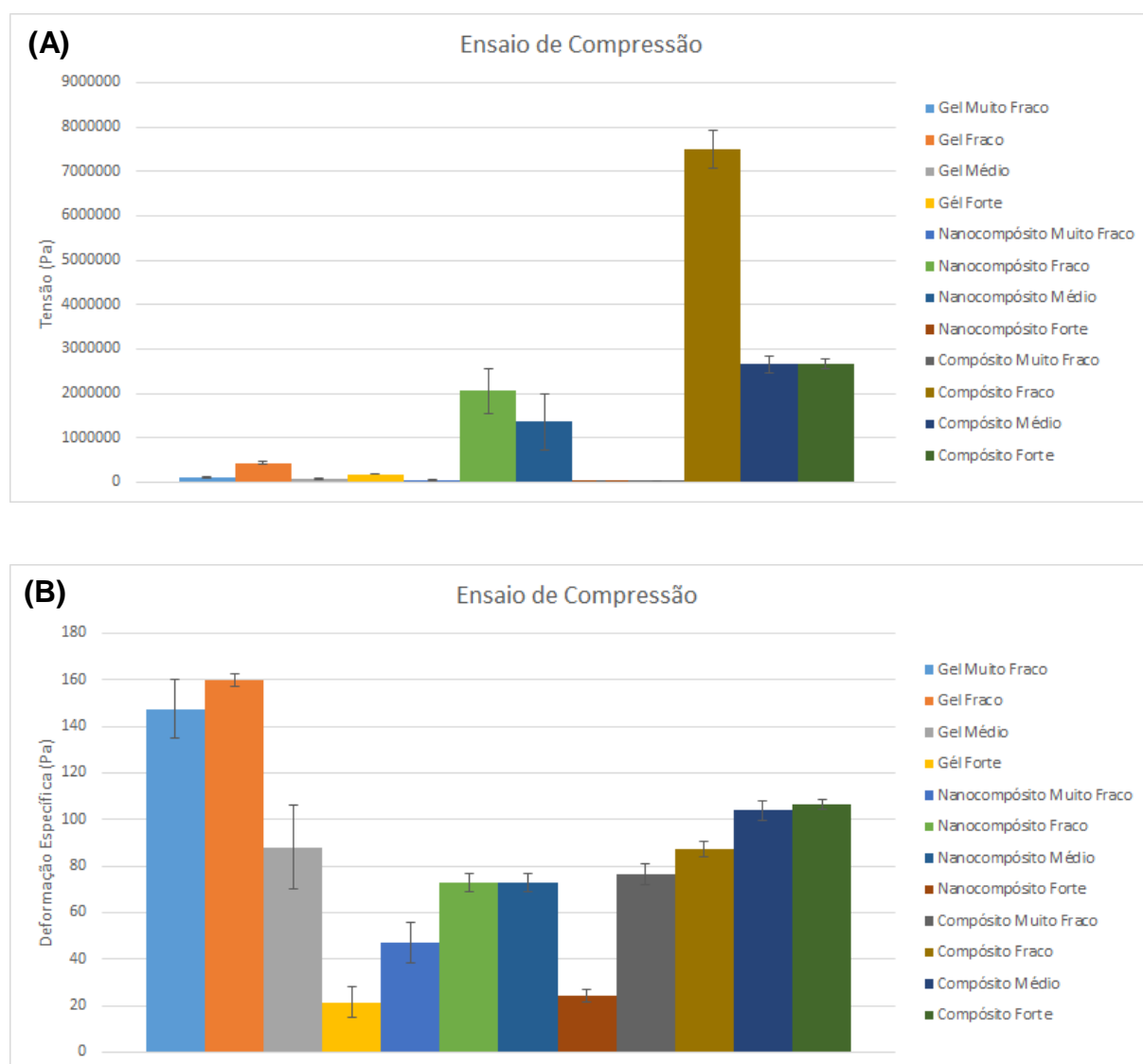
Dentre os compósitos, o que apresentou melhores propriedades mecânicas (tensão e deformação, Figura 51 (A) e (B)) foi o compósito fraco. Em relação aos géis, o compósito fraco apresentou a tensão máxima 17,4 vezes maior que o gel fraco, o compósito médio apresentou valores de tensão



máxima 32,21 vezes maior que o gel médio, e o compósito forte apresentou tensão máxima 14,7 vezes maior que o gel forte.

Foram desenvolvidos dois gráficos comparando todos os materiais selecionados (géis, nanocompósitos e compósitos), estes estão apresentados na Figura 52.

Figura 52: Ensaio de compressão com todos os géis, nanocompósitos e compósitos selecionados. (A) Tensão e (B) deformação específica.



Os compósitos fraco, médio e forte apresentaram os maiores valores de tensão máxima (Pa); superiores a todas as formulações dos géis e dos nanocompósitos (Figura 52 (A)). Em relação à deformação (Figura 52 (B)), todos os compósitos apresentaram maiores valores de deformação que os nanocompósitos e que os géis médio e forte. Portanto, dentre todos os materiais desenvolvidos é possível afirmar que os melhores materiais desenvolvidos quanto à resistência mecânica foram os compósitos, e dentre os materiais porosos dentro de materiais porosos, o melhor é o “poro dentro de poro” contendo gel fraco. Considerando os novos materiais (géis, nanocompósitos, compósitos e estruturas de poros dentro de poros) foi possível obtê-los utilizando a técnica do *ice template* adaptado, com propriedades mecânicas promissoras.

Até o presente momento e até onde tem-se conhecimento, não foi encontrado trabalho de géis, nanocompósitos porosos e compósitos porosos produzidos pela técnica desenvolvida e utilizada neste trabalho; então foram estudados alguns trabalhos de autores que desenvolveram materiais próximos aos desenvolvidos pela técnica de *ice template* adaptada. Um destes autores foi Chaichi e colaboradores (2019), que obtiveram filmes de nanocompósitos contendo pectina, *whiskers* e glicerol. Neste trabalho, eles avaliaram propriedades mecânicas e resistência à umidade dos nanocompósitos, e chegaram a conclusão de que a presença do reforço possibilitou a formação de materiais resistentes à umidade e com melhoria de 50% na resistência mecânica se comparados aos filmes sem nanocristais de celulose. O nanocompósito médio (material desenvolvido neste projeto) aumentou em 1950% o valor de tensão se comparado ao gel sem a presença de nanofibrila de celulose, um aumento significativamente maior se comparado ao trabalho citado acima.

Franco (2019) desenvolveu filmes nanocompósitos a base de pectina e nanofibras de celulose funcionalizadas. A funcionalização das nanofibrilas foi feita pela oxidação utilizando o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO), e pela cationização, via substituição nucleofílica pelo cloreto de

glicidiltrimetilamônio (GTMAC). Os nanocompósitos desenvolvidos apresentaram resistência à tração de 35 MPa. O nanocompósito fraco (material desenvolvido neste projeto) apresentou valor de resistência a tração de aproximadamente 2,06 MPa, um valor de tensão inferior ao obtido por Franco (2019), entretanto são métodos de preparação e materiais distintos.

Seixas e colaboradores (2013) desenvolveram biofilmes de alginato, pectina, cálcio e glicerol. No trabalho os autores avaliaram a morfologia dos filmes, propriedades mecânicas (resistência a tração) e resistência à umidade; eles observaram que aumentando concentrações de glicerol e cloreto de cálcio eles obtinham um aumento de 10% nos valores de tensão (valores médios de tensão foi de 30 MPa). Silva e colaboradores (2009) estudaram filmes de alginato, pectina, cálcio e glicerol. Eles avaliaram propriedades mecânicas e resistência à umidade; no compósito desenvolvido pelo grupo o valor de tensão foi de 70 MPa. Os valores que eles obtiveram nos filmes são diferentes dos obtidos nos compósitos porosos obtidos neste projeto, onde o maior valor foi de 7,49 MPa (compósito fraco); a presença dos poros, método de preparo, concentração dos reagentes, tipo de reforço dentre outros fatores resultaram nesses valores diferentes de tensão.

## 5. CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver a técnica de *ice template* adaptada, substituindo o *cold finger* pelo uso de um congelador sem sistema *frost-free*; um sistema de baixo custo e fácil acesso. Inicialmente foi realizada a varredura do gel em um congelador com sistema *frost-free* mas devido ao sistema de descongelamento automático, os resultados não foram reprodutíveis; por isso a técnica adaptada que apresentou êxito nos resultados é o sistema do congelador sem *frost-free*.

Foi possível selecionar o melhor material isolante para o uso neste sistema (caixa de isopor e papelão), estes materiais possibilitaram um congelamento lento; o que resultou na formação de materiais porosos e puros. A temperatura interna dentro das caixas em diferentes posições também foi acompanhada e não houve diferença de temperatura em diferentes localizações internas; ou seja, as amostras foram condicionadas sob as mesmas condições independentemente das posições.

Com o uso da técnica desenvolvida foram preparados géis de pectina e cálcio com diferentes concentrações, estes apresentaram diferentes aspectos físicos, diferentes características morfológicas e diferentes propriedades mecânicas. O melhor gel, levando em consideração propriedades mecânicas (ensaio de compressão) e morfológicas foi o gel fraco. Também foi possível desenvolver estruturas porosas (géis) dentro de estrutura porosa (esponja) e, o melhor material obtido e caracterizado morfológicamente foi o material poroso (muito fraco) dentro de material poroso (esponja).

Esta técnica também permitiu o desenvolvimento de nanocompósitos porosos. Dentre os materiais selecionados e testados morfológicamente e mecanicamente, os melhores foram os nanocompósitos fraco e médio. Entretanto, não foi possível obter estruturas porosas (nanocompósito) dentro de estruturas porosas (esponja), pois os nanocompósitos não difundiram para dentro das esponjas.

Os compósitos formados utilizando a técnica de *ice template* adaptada foram caracterizados mecanicamente (ensaio de compressão) e, algumas concentrações como os compósitos fraco, médio e forte, apresentaram propriedades mecânicas superiores aos nanocompósitos e aos géis.

Portanto a técnica de *ice template* adaptada foi desenvolvida, caracterizada e testada com êxito, assim como sua utilização na obtenção de novos materiais (géis, nanocompósitos, compósitos e estruturas de poro dentro de poro) com potencial de aplicação nas áreas ambientais e biomédica.

## **6. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Será melhorada a metodologia de ensaio de compressão, testando diferentes parâmetros para poder caracterizar adequadamente os materiais desenvolvidos (géis, nanocompósitos e compósitos selecionados).

Os nanocompósitos e compósitos selecionados serão caracterizados morfológicamente por MEV e MO.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHOLA, S.; MYLLYTIE, P.; ÖSTERBERG, M.; TEERINEN, T.; LAINE, J. Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1315–1328, 2008.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ANNAMALAI, P.K.; SINGH, R.P. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 525-526, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

ASAEDA, T.; HAI, D. N.; MANATUNGE, J.; WILLIAMS, D.; ROBERTS, J. Latitudinal Characteristics of Below- and Above-ground Biomass of Typha: a Modelling Approach. **Annals of Botany**, v. 96, p. 299–312, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

----- . NBR 14724: Informação e documentação – Trabalhos Acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOUK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n. 3, p. 27-34, 2007.

BAI, H.; WANG, D.; DELATTRE, B.; GAO, W.; CONINCK, J. D.; LI, S.; TOMSIA, A. P. Biomimetic gradient scaffold from ice-templating for self-seeding of cells with capillary effect. **Acta Biomaterialia**, v. 20, p.113-119, 2015.

BARRAGÁN, E. U. P.; GUERRERO, C. F. C.; ZAMUDIO, A. M.; CEPEDA, A. B. M.; HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Typha domingensis Named Southern Cattail Using a Batch Reactor. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 6, p. 1136–1144, 2019.

BRACCINI, I.; PÉREZ, S. Molecular Basis of Ca<sup>2+</sup> - Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 4, p. 1089-1096, 2001.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de Fatores Estruturais no Processo de Gelificação de Pectinas de Alto Grau de Metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/Set, 1999.

BRAYBROOK, S. A.; JONSSON, H. Shifting foundations: the mechanical cell wall and development. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 29, p. 115-120, 2016.

BIGLIA, A.; LORENZO, C.; FABRIZIO, E.; GAYA, P.; AIMONINO, D. R. Case studies in food freezing at very low temperature. **Energy Procedia**, v. 101, p. 305 – 312, 2016.

CAMARGOS, C. H. M. **Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel**. 2016. 113 f. Dissertação (Mestre em Química – Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CELUS, M.; KYOMUGASHO, C.; SALVIA-TRUJILLO, L.; VAN AUDENHOVE, J.; VAN LOEY, A. M.; GRAUWET, T.; HENDRICKX, M. E. Interactions between citrus pectin and Zn<sup>2+</sup> or Ca<sup>2+</sup> and associated in vitro Zn<sup>2+</sup> bioaccessibility as affected by degree of methylesterification and blockiness. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 319–330, 2018.

CESAR, N. R.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BOTARO, V. R.; MENEZES, A. JR. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**, v. 22, p. 449-460, 2015.

CHAICHI, M.; BADI, F.; MOHAMMADI, A.; HASHEMI, M. Water resistance and mechanical properties of low methoxy-pectin nanocomposite film responses to interactions of Ca<sup>2+</sup> ions and glycerol concentrations as crosslinking agents. **Food Chemistry**, v. 293, p. 429-437, 2019.

CHAN, S. Y.; CHOO, W. S.; YOUNG, D. J.; LOH, X. J. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. **Carbohydrate Polymers**, v. 161, p. 118–139, 2017.

COLLA, L. M.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – sua influência sobre os alimentos. **Vetor**, v. 13, p.53-66, 2003.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015, 90 f. Dissertação (Mestre em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. **Materials**, v. 3, n. 12, p.1913-1927, 2010.

DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p.155-169, 2008.

DU, H.; LIU, W.; ZHANG, M.; SI, C.; ZHANG, X.; LI, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, p. 130–144, 2019.

DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 1–8, 2017.

ESTEVEES, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FERREIRA, C. M.; MOREIRA, F. K. V.; LUCAS, A. A.; MATTOSO, L. H. C. Bionanocompósitos pectina/nanofibrilas de celulose produzidos por casting contínuo. **IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, São Carlos-SP, 21 a 22 de Novembro de 2017.

FOULK, J.; AKIN, D.; DODD, R., ULVEN, C. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011, 758 p. Bibliografia: p. 69 e 82, ISBN 978-3-642-17369-1 e-ISBN 978-3-642-17370-7.

FRACASSO, A. F. **Modificação química de pectina cítrica: implicações estruturais, físicas e reológicas**. 2015, 85 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FRANCHI, M. L. **Aplicación de pectinasas a procesos industriales que involucran la producción frutihortícola: PPasa-SE de *Geotrichum klebahnii*, PGI de *Aspergillus kawachii* y PGzyme de *Asperillus sojae***. 2016. Tese (Doutorado em Ciências Exatas) - Escuela de Producción, Tecnología y Medio Ambiente Sede Alto Valle de la Universidad Nacional de Río Negro, Argentina.

FRANCO, G. T. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis baseados em pectina e nanofibras de celulose funcionalizadas**. 2019, 100 f. Dissertação (Mestre em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

GAUDILLERE, C.; SERRA, J. M. Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 2, p.45-54, 2016.

GAWRYLA, M. D.; SCHIRALDI, D. A. Novel Absorbent Materials Created via Ice Templating. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 9, p.570-574, 2009.

GONÇALVES, J. S. **Produção de géis porosos por congelamento**. 2018. 86f. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) - Centro de Ciências e Tecnologia da Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.



GUIMARÃES, T. R. **Nanocompósito de elastômero SBR e argilas organofílicas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUPTA, J. K.; GOPAL, M. R.; CHAKRABORTY, S. Modeling of a domestic frost-free refrigerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 30, n. 2, p. 311–322, 2007.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 797–813, 1983.

IGLESIAS, M. T.; LOZANO, J. E. Extraction and characterization of sunflower pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 215–223, 2004.

JOSLYN, M. A.; Deuel, H. The Extraction of Pectins from Apple Marc Preparations. **Journal of Food Science**, v. 28, p.65, 1963.

KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAMA, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESHD, K.; GUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649 – 665, 2014.

KASLIWAL, S. G.; JONES, J. W. (2005). Misturadores contínuos realizam boa formulação de termoplásticos com fibras naturais. **Revista Plástico Industrial**, n. 83, p. 110- 121, 2005.

KUMODE, M. M. N. Potencial do **Uso da Torta de Mamona (*Ricinus communis L.*) como Matriz para Produção de Compósitos e Nanocompósitos**. 2013. 95 f. Tese (Doutora em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) – Centro de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LARA-ESPINOZA, C.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; BALANDRÁN-QUINTANA, R.; LÓPESEFRANCO, Y.; RASCÓN-CHU, A. Pectin and pectin-based composite materials: beyond food texture. **Molecules**, v. 23, 2018.

LIBBRECHT, Kenneth G. Physical Dynamics of Ice Crystal Growth. **Annual Review of Materials Research**, v. 47, n. 1, p.271-295, 2017.

LIMA, A. M. F. **Estudo de propriedade físico-química de alginato de sódio, pectina e blendas em solução e no estado sólido com aplicação em sistema de liberação de fármacos**. 2006. 182f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LING, S.; CHEN, W.; FAN, Y.; ZHENG, K.; JIN, K.; YU, H.; BUEHLER, M. J.; KAPLAN, D. L. Biopolymer nanofibrils: Structure, modeling, preparation, and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 1–56, 2018.

LIU, G.; BUTTON, T. W. The effect of particle size in freeze casting of porous alumina–zirconia composite. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p.8507-8512, 2013.

LIU, R.; XU, T.; WANG, C. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2907-2925, 2016.

LOPES, I.A.; SANTOS JR., J.; DA SILVA, D. C.; DA SILVA, L. J. S.; BARROS, A. K.; VILLAVÉLEZ, H. A.; SANTANA, A. A. Characterization of pectin biofilms with the addition of babassu mesocarp and whey protein concentrate. **American Journal of Materials Science**, v. 7(3), p. 64-70, 2017.

LORENSEN, B.; BRIX, H.; MENDELSSOHN, I. A.; MCKEE, K. L.; MIAO, S. L. Growth, biomass allocation and nutrient use efficiency in *Cladium jamaicense* and *Typha domingensis* as affected by phosphorus and oxygen availability. **Aquatic Botany**, v. 70, p. 117–133, 2001.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MAO, M.; HE, J.; LIU, Y.; LI, X.; LI, D. Ice-template-induced silk fibroin–chitosan scaffolds with predefined microfluidic channels and fully porous structures. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 6, p.2175-2184, 2012.

MARÇAL, R. L. S. B.; LOURO, L. H. L. Freeze casting: uma alternativa moderna ao processamento cerâmico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v.33, n. 1, p. 28-32, 2016.

MESBAHI, G.; JAMALIANA, J.; FARAHNAKY, A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 731–738, 2005.

MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, p. 1–24, 2000.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, p. 266 –277, 2008.

MOORE, M. J.; JABBARI, E.; RITMAN, E. L.; CURRIER, B. L. WINDEBANK, A. J.; YASZEMSKI, M. J. Quantitative analysis of interconnectivity of porous

biodegradable scaffolds with micro-computed tomography. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 71, n. 2, p.258-267, 2004.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir da pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 181 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MORITZ, T.; RICHTER, H.-J. Ice-mould freeze casting of porous ceramic components. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4595-4601, 2007.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nanoscale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 78, n. 4, p. 547–552, 2004.

NECHYPORCHUCK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016 (a).

NECHYPORCHUCK, O.; BELGACEM, M. N.; PIGNON, F. Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 7, p. 2311–2320, 2016 (b).

NELSON S. M. Comparisons of Macrophyte Breakdown, Associated Plant Chemistry, and Macroinvertebrates in a Wastewater Dominated Stream. **International Review of Hydrobiology**, v. 96, p. 72-89, 2011.

NESIC, A.; GORDIC, M.; DAVIDOVIC, S.; RADOVANOVIC, Z.; NEDELJKOVIC, J.; SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Pectin-based nanocomposite aerogels for potential insulated food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 128–135, 2018.

NORZIAH, M. H., GONG, S. S., KARIM, A. A., SEOW, C. C. Pectin-Sucrose-Ca<sup>2+</sup> interactions: effects on rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 491- 498, 2001.

PAGÁN, J., IBARZ, A. Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 193-201, 1999.

PAIXÃO, L. C.; RAPOSO, A. K. S.; ROCHA, A. A.; BRITO, H. L.; LOPES, I. A.; SANTOS, D. M.; FILHO, A. K. D. B.; SANTANA, A. A. Confecção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de Coco-da-baía (*Cocos nucifera*) seco. **Brazilian jornal of development**, v. 5, n. 10, p. 19395-19412, 2019.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate

Composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, 6 páginas, 2012. doi:10.1155/2012/381342.

PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitosan and Alginate Wound Dressings: A Short Review. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 18, n. 1, p.18-23, 2004.

Pectinas – Propriedades e Aplicações, **Food Ingredients Brasil**, v. 29, p. 46-53, 2014. Disponível em: < [http://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060026332001464897653.pdf](http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060026332001464897653.pdf)>. Acesso em 29 dez. 2018.

PELEKANI, Costas; SNOEYINK, Vernon L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p.1423-1436, 2000.

PEREIRA, C. B. **Avaliação da produção de enzimas celulolíticas e hemicelulolíticas por fungos isolados do Cerrado, Costa marinha brasileira e da Antártica, utilizando casca de soja como substrato**. 2016, 117 p. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília.

PEREIRA, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209–1219, 2014.

PETKOWICZ, C. L. O.; VRIESMANN, L. C.; WILLIAMNS, P. A. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 57–67, 2017.

ROQUE, R. **Biofabricação de scaffolds com fosfatos de cálcio e interconectividade estruturada entre poros**. 2019, 60 f. Dissertação (Mestrado Profissional) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Araraquara, Araraquara.

SAKAI, T.; SAKAMOTO, T.; HALLAERT, J.; VANDAMME, E. J. Pectin, Pectinase, and Protopectinase: Production, Properties, and Applications. **Advances in Applied Microbiology**, v. 39, p. 213-294, 1993.

SALAS, C.; CARRILLO, C. Dynamic Mechanical Characterization of Cellulose Nanofibril CNF- and Cellulose Nanocrystal CNC-Based Nanocomposites. **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**, p. 445–479, 2017.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANTI, L.; BERGER, M.; SILVA, W. O. B. Pectinases e Pectina: aplicação comercial e potencial biotecnológico. **Caderno pedagógico**, v. 11, n. 1, p. 130-139, 2014. Bibliografia: ISSN 1983-0882.

SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEN, N. D. S. O Incrível mundo dos materiais porosos- características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2016.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, p. 263–89, 2010.

SEIXAS, F. L.; TURBIANI, F. R. B.; SALOMÃO, P. G.; SOUZA, R. P.; GIMENES, M. L. Biofilms Composed of Alginate and Pectin: Effect of Concentration of Crosslinker and Plasticizer Agents. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1693-1698, 2013.

SEYFRIED, M.; SOLDERA-SILVA, A.; BOVO, F.; STEVAN-HANCKE, F.R.; MAURER, J.B.B.; ZAWADZKIBAGGIO, S.F. Pectinas de plantas medicinais: características estruturais e atividades imunomoduladoras. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Campinas, v.18, n.1, p.201-214, 2016.

SILVA, B. E. A. **Tratamento a plasma de nanofibrilas de celulose para a aplicação e compósitos**. 2017, 60 p. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.

SILVA, D. L. **Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina**. 2016, 168 p. Tese. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SILVA, M. A.; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca<sup>2+</sup> ions: Effect of the plasticizer concentration. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 736–742, 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA, T. C. L.; SOUZA, G. C. S.; RODRIGUES, G. G. Crescimento, Produção Primária e Regeneração de *Typha domingensis* Pers.: Elementos para Avaliação do Uso Sustentável da Espécie. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, supl. 1, p. 678-680, 2007.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K.; RAO, M. A. Chemistry and uses of pectin — A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, p. 47-73, 1997.

THOMAS, S.; Paul, S.A.; POTHAN, L.A.; DEEPA, B. Natural Fibers: Structure, Properties and Applications. In: **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011, cap. 1, p. 3-42.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 815–827, 1983.

UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Pectinases: Aplicações industriais e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 388-394, 2007.

VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G-J.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, v. 20, p. 263–275, 2009.

XU, X.; WANG, H.; JIANG, L.; WANG, X.; PAYNE, S. A.; ZHU, J. Y.; LI, R. Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly(ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures. **Macromolecules**, v. 47, n. 10, p. 3409–3416, 2014.

YOON, B-H.; KOH, Y-H.; PARK, C-S.; KIM, H-E. Generation of Large Pore Channels for Bone Tissue Engineering Using Camphene-Based Freeze Casting. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 6, p. 1744–1752, 2007.

WANG, D.; YEATS, T. H.; ULUISIK, S.; ROSE, J. K. C.; SEYMOUR, G. B. Fruit Softening: Revisiting the role of pectin. **Trends in Plant Science**, v. 23, n. 4, p. 302–310, 2018.

WANG, H.; FEI, S.; WANG, Y.; ZAN, L.; ZHU, J. Comparative study on the self-assembly of pectin and alginate molecules regulated by calcium ions investigated by atomic force microscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, 2020.

WANG, R.; LIANG, R.; DAI, T.; CHEN, J.; SHUAI, X.; LIU, C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 319-329, 2019.

WEGST, U. G. K.; SCHECTER, M.; DONIUS, A. E.; HUNGER, P. M. Biomaterials by freeze casting. **Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1917, p.2099-2121, 2010.

ZHU X. F.; WEI, S. Y.; HUANG, X.; ZHANG, Y. P. The Formation of Ice Lenses in Unidirectional and Multidirectional Freezing Soil. **Applied Mechanics and Materials**, v. 353-356, p. 68-73, 2013.

ZUO, K. H.; ZENG, Y-P.; JIANG, D. Properties of Microstructure-Controllable Porous Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Freeze Casting. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, n. 2, p.198-203, 2008.