

Relatório Final de Iniciação Científica

Título do projeto de pesquisa: Aerogéis/Xerogéis a base de amido
Bolsista: Mariana Silva Hernandes
Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2017 a Julho de 2017.

Resumo

Materiais porosos são muito importantes em vários segmentos industriais. Dentre os materiais porosos de destaque na comunidade científica e indústria situam-se os xerogéis e aerogéis. O presente projeto tem como objetivo preparar e caracterizar xerogéis baseados em amido de milho e de farinha de trigo. Para o amido de milho processamento envolve etapas de reação para obtenção do gel, troca de solvente, secagem e tratamento térmico, enquanto que para a farinha de trigo envolve reação para obtenção da massa, aquecimento e também tratamento térmico. Para o xerogel de amido de milho, o volume de poros calculado do xerogel foi maior que 90%, sendo que quanto maior quantidade de amido no gel, menor o volume de poros. A obtenção de xerogéis de amido de milho e farinha de trigo se utiliza de materiais renováveis e sustentáveis e tem procedimento simples de obtenção em relação aos xerogéis orgânicos sintéticos.

1. Introdução

O aumento da preocupação com o meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias e materiais que sejam capazes de atender demandas térmicas e energéticas com maior eficiência e baixo custo. Dentre elas, destacamos a possibilidade de uso do aerogéis/xerogéis, tanto como isolante térmico como dispositivos de armazenagem de energia. Por definição, aerogéis e xerogéis são materiais sólidos, com baixa massa específica, alta área superficial e alto volume de poros. Embora possam apresentar características semelhantes, os aerogéis são obtidos exclusivamente por meio de secagem supercrítica enquanto os xerogéis podem ser obtidos por outros métodos de secagem (ambiente, vácuo, liofilização). Tais características garantem propriedades similares aos aerogéis como bom isolamento térmico e elétrico, que justificam seu uso em sistemas térmicos e elétricos^[1]. Alguns aerogéis

inorgânicos, como o de sílica, e orgânicos, como o de resorcinol-formaldeído, vêm sendo amplamente pesquisados. Entretanto, a busca de alternativas renováveis e sustentáveis vão favorecer e viabilizar a inserção desses materiais de forma mais incisiva na indústria. Nesse particular o amido é o candidato imediato. O processo de produção do xerogel/aerogel é conhecido como *sol-gel* e refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema em solução para um sistema gel^[2].

Na primeira etapa do trabalho foi abordado principalmente a obtenção de aerogéis/xerogés de amido de milho. O amido é uma fonte renovável, sustentável e de baixo custo. O amido tem como fonte diversos produtos agrícolas, como por exemplo milho, trigo, batata etc. Particularmente, o amido de milho é composto por 27% de amilose e 73% de amilopectina e tem massa molar média de 486 g/mol. A amilose é um polímero linear que une por ligações α -1,4 unidades de D-glicose. A amilopectina é um polímero de cadeia ramificada que une a D-glicose por ligações α -1,4 nos pontos lineares e α -1,6 nos pontos de ramificação, conforme demonstra a figura 1. Dependendo da fonte de matéria-prima, as quantidades de amilose e amilopectina podem variar.

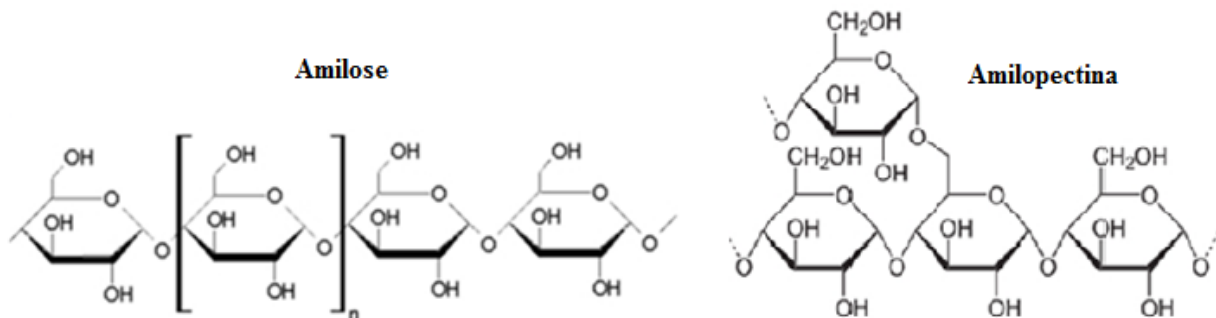


Figura 1 – Estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

A rota para a produção de aerogéis/xerogés de amido é a mostrada esquematicamente na Figura 2⁽²⁾. Inicialmente há a dissolução do amido (pó) em uma solução aquosa, seguida por gelatinização ou gelificação. O hidrogel é então obtido. Esse hidrogel é submetido a troca de solvente, por álcool, formando assim o alcoolgel. Após essa etapa procede-se a secagem, por qualquer método que possibilite a substituição o solvente por fase gás. Após a secagem, o material é submetido a processo de carbonização, convertendo a fase orgânica em carbono.

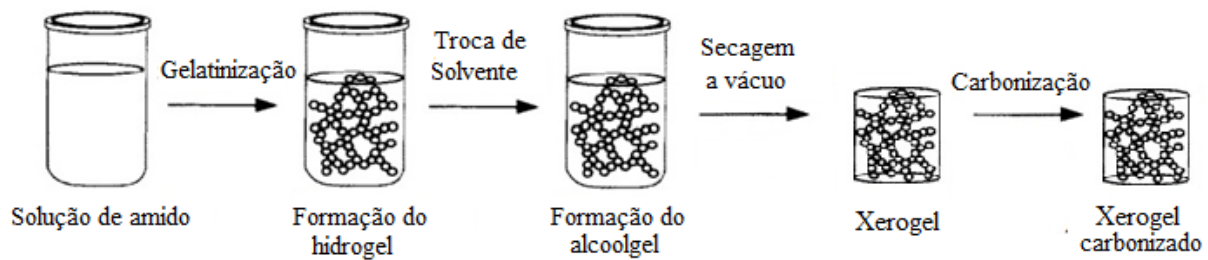


Figura 2 - Rota para produção de aerogéis/xerogéis de amido de milho.

Uma outra abordagem utilizada para obter materiais porosos a base de carbono pode ser viabilizada pelo uso de farinha de trigo⁽³⁾. Materiais porosos similares a xerogéis de amido de milho são obtidos mediante essa abordagem. Dependendo da formulação, a massa específica pode variar de 0,8-0,3 g/cm^3 para o material carbonizado. A rota para a produção do xerogel de farinha de trigo se dá pela produção de um pão (farinha de trigo, fermento biológico e água) seguido de carbonização, como demonstra esquematicamente e figura 3.

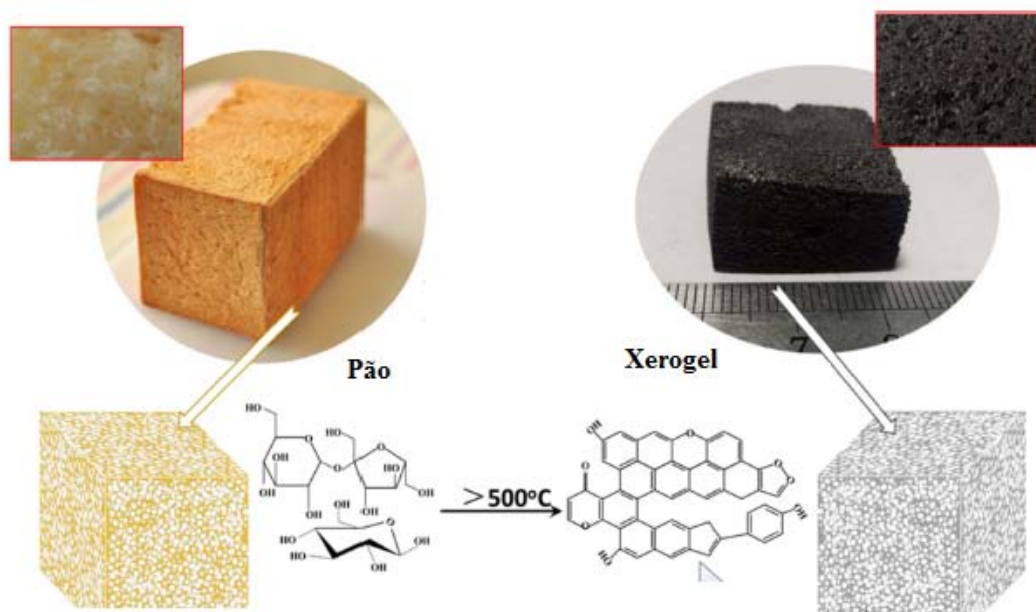


Figura 3 – Rota para a produção de aerogéis/xerogéis a base de farinha de trigo⁽⁴⁾.

2. Materiais e métodos

Na primeira etapa do trabalho, para a obtenção do xerogel de amido foi utilizado amido de milho, adquirido em supermercado, água destilada e álcool absoluto (99,98% de pureza). Para a

obtenção do xerogel de trigo, foi utilizado trigo e fermento biológico, adquiridos em supermercado, e água destilada.

Os experimentos foram realizados a temperatura de 95-100 °C, para a gelatinização. As condições de gelatinização acima de 100 °C só são viabilizadas mediante uso de um reator a pressão acima da pressão atmosférica. O sistema reacional foi otimizado, para as condições de gelatinização a 100 °C, conforme pode ser visto na figura 4. O conjunto é constituído de um reator (balão volumétrico) comum, condensador acoplado, apoiados sobre uma manta aquecedora.

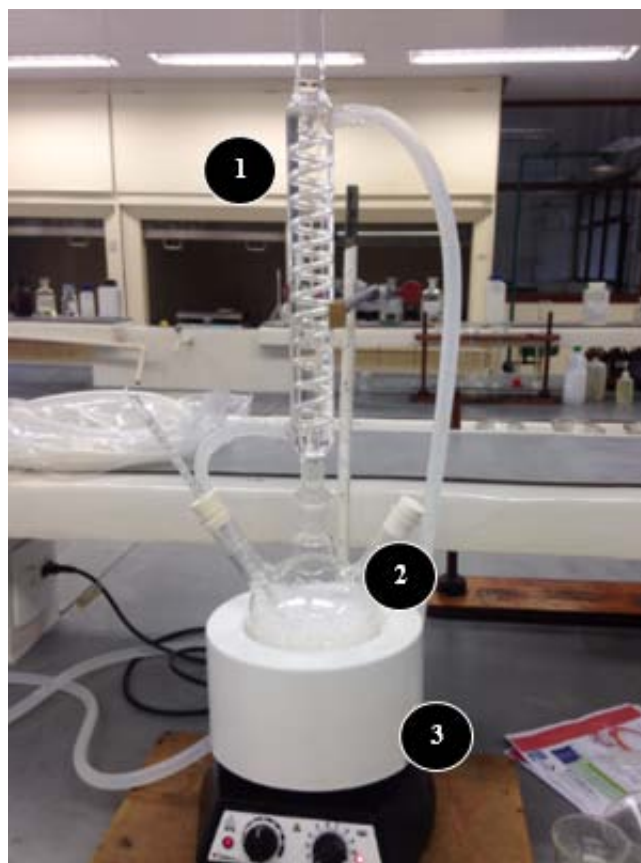


Figura 4 – Estrutura para obtenção do aerogel de amido. (1) condensador, (2) balão volumétrico de 3 vias, (3) manta de aquecimento com agitador magnético.

2.1.1. Síntese do xerogel/aerogel de amido de milho

A primeira etapa do estudo foi baseado nas variações de porcentagem em massa (% m/m) do amido à temperatura de 100°C. Para obter o gel de amido, uma solução contendo quantidades de 5% (m/m), 10% (m/m) e 15% (m/m) foi aquecida no balão volumétrico a 100°C durante aproximadamente 3 minutos sob agitação constante, de modo a promover a formação de um

gel, caracterizado por uma solução viscosa turva esbranquiçada. Posteriormente, os hidrogéis 5, 10 e 15% produzidos foram inseridos em tubos de silicone e refrigerado a 4°C por 48 horas. Em outra situação foi obtido o gel com 25% de amido. Por questões de viscosidade, o hidrogel 25% foi inserido em um pequeno molde cilíndrico. Após a retirada dos monólitos de seus recipientes, o material apresentou-se gelatinoso e consistente, conforme mostra a Figura 5. Posteriormente, procedeu-se a troca de solvente. Os alcoolgéis foram formados pela substituição da água por etanol. Nesse caso foram efetuadas duas etapas de troca de solvente pela imersão dos monólitos de hidrogel em etanol 70% (v/v) por 1h, e etanol 100% por 24h. Os alcoolgéis foram secos em uma estufa a vácuo a 30 °C até se obter massa constante. Nessa etapa os materiais formados se apresentaram esponjosos. Os aerogéis foram em seguida carbonizados a taxa de 5 °C/min até 1000 °C para converter o material orgânico (amido) em material carbonoso. As novas amostras dos xerogéis não suportaram às carbonizações, portanto mantivemos as antigas amostras para as análises de massa específica. Na amostra de 25% foi analisada apenas a massa específica da etapa de hidrogel.

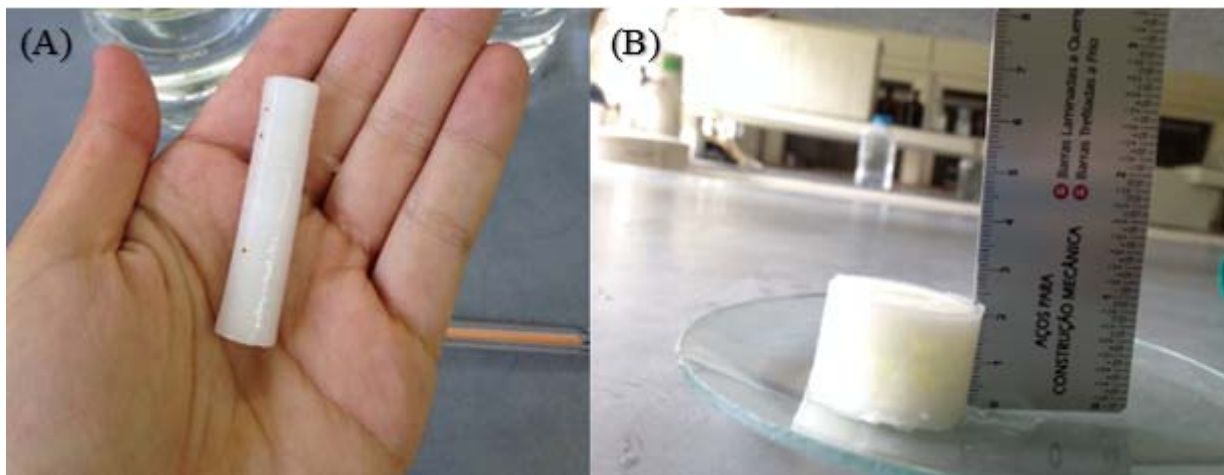


Figura 5 – Hidrogéis de amido. Hidrogel (A) 10% (m/m), e hidrogel (B) 25% (m/m) respectivamente.

2.1.2. Síntese do xerogel de farinha de trigo

O material a base de farinha de trigo foi obtido inicialmente pela adição de 5 g de fermento biológico dissolvidos em 170 ml de água. Após a completa dissolução, 300 g de farinha de trigo foram acrescentados e agitados até a obtenção de uma massa homogênea. A pasta fermentou por aproximadamente 60 minutos a 27 °C. Em seguida, a massa foi assada, em forno

doméstico, por 40 minutos a 180 °C, obtendo-se um produto similar ao pão, e doravante assim denominado, que então foi carbonizado na taxa de 10 °C/min até atingir 1000 °C.

3. Resultados

3.1. Xerogel de amido de milho

Na primeira etapa do trabalho foram obtidas análises de caracterização do amido de milho *in natura* por difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados foram compatíveis com a literatura. Uma análise complementar as anteriores foi obtida por FT-IR, conforme mostra a Figura 6. Absorções de deformação CH-, com picos próximos a 2900 cm^{-1} , que as vezes podem ser mascarados por absorções de água em 3500 cm^{-1} . Absorções mais importantes podem ser observadas na região de 1200-1000 cm^{-1} , atribuídas a deformações C-O, C-C e C-O-H e flexão C-O-H.

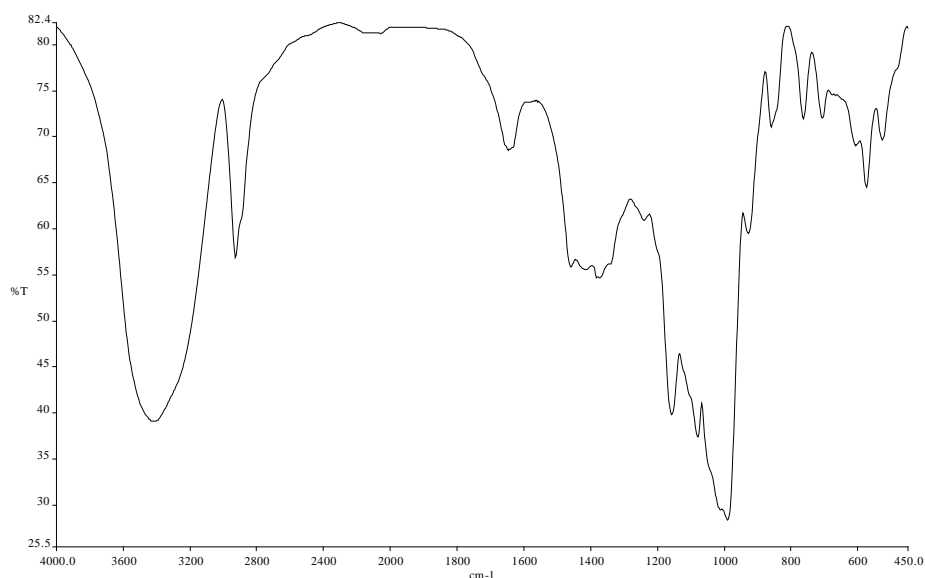


Figura 6 - Análise FTIR do amido de milho.

As características das amostras de hidrogéis de amido e seus respectivos géis secos obtidos na primeira etapa do trabalho são mostrados na Tabela 1. Após a secagem, o material esponjoso de amido é submetido ao processo de carbonização, para converter o material orgânico em carbono. No caso de uma das amostras do gel de amido preparado com 10% (m/m), após carbonização o material sofreu uma pequena redução longitudinal e aumento transversal, conforme mostrado na Figura 7. A perda de massa no processo de carbonização foi de 55 %. A

formulação que continha 25 % m/m de amido apresentou uma massa específica do hidrogel de 1,3146 g/cm³.

Tabela 1 – Massas específicas do hidrogel e xerogel.

	Hidrogel (g/cm ³)	Xerogel (g/cm ³)	Redução percentual da massa específica (%)
5%	1,0138	0,0141	98,60
10%	1,0306	0,0246	97,61
15%	1,0474	0,0367	96,50

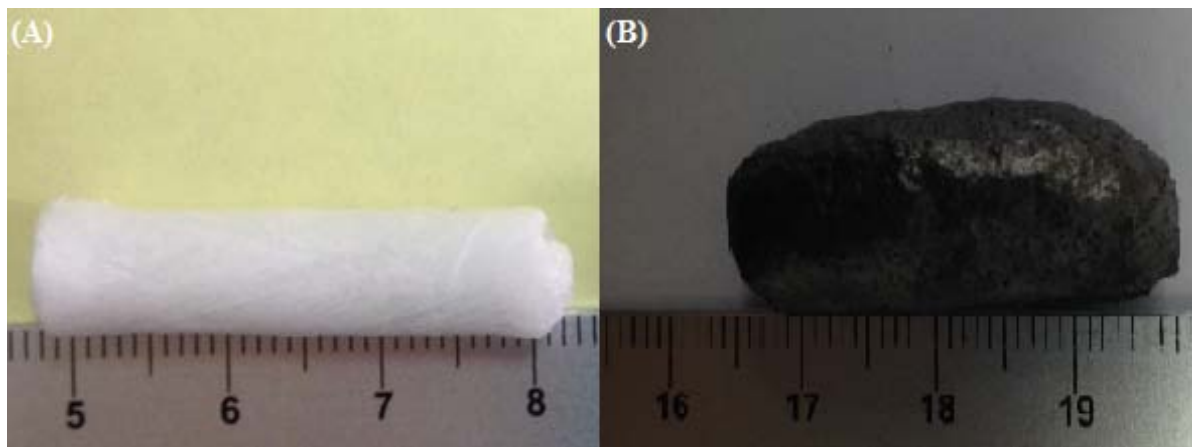


Figura 7 - (A) Xerogel 10% (m/m) antes da carbonização; (B) Xerogel 10% (m/m) após a carbonização a 1000 °C.

A porosidade do xerogel carbonizado foi calculada, de acordo com a equação 1.

$$Porosidade = 1 - \frac{\rho(xerogel)}{\rho(carbono)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde $\rho(xerogel)$ é a massa específica do xerogel carbonizado e $\rho(carbono)$ é a massa específica do carbono (1,50 g/cm³) carbonizado a 1000°C.

Tabela 2 - Porosidade calculada do xerogel carbonizado a 1000°C.

% amido	Porosidade (%)
5%	99,06
10%	98,36
15%	97,55

A Tabela 3 indica que a medida que mais amido é agregado ao gel, a porosidade tende a se reduzir devido a maior quantidade de material em um mesmo volume. Não foi possível carbonizar a amostra de 25% (m/m), pois a amostra não resistiu à taxa de aquecimento e novos testes serão efetuados para otimização desse parâmetro.

Não são notadas diferenças entre as microestruturas, independentemente da quantidade de amido na formulação inicial.

3.2 Xerogel de trigo

A farinha de trigo, adquirida em supermercado, foi caracterizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) com taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25°C a 350°C, sob atmosfera de nitrogênio 20 ml/min, conforme mostra a figura 8. Pode-se observar dois picos de fluxo de calor, próximo a 140 °C, referente a fusão da parte da farinha referente a amilose, e a aproximadamente 300 °C, referente ao início da temperatura de degradação.

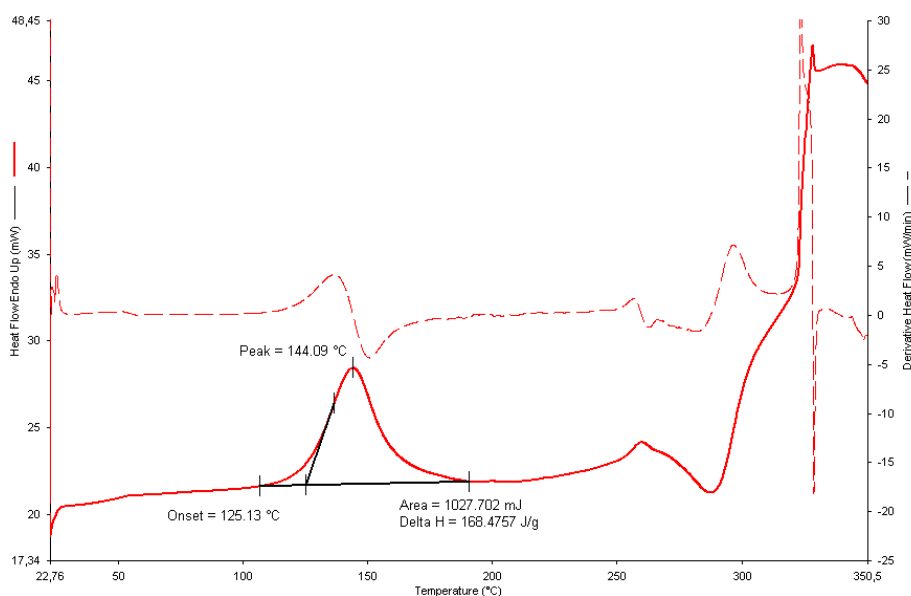


Figura 8 – Análise DSC da farinha de trigo.

A figura 9 ilustra a amostra de pão antes e após a carbonização. Ocorreu redução no comprimento e uma pequena diminuição no diâmetro

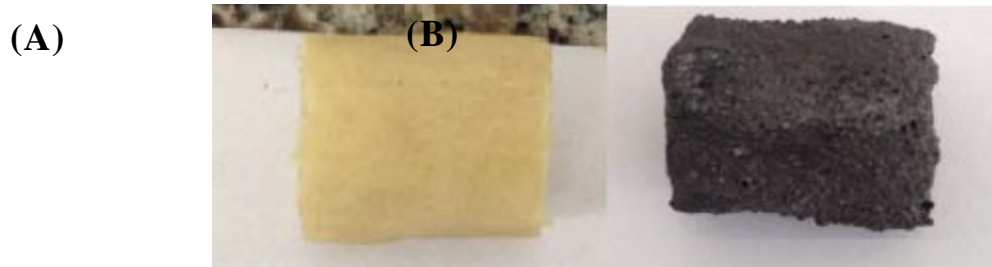


Figura 9 - (A) Pão antes da carbonização; (B) Xerogel de trigo após a carbonização a 1000°C.

A tabela 3 mostra as dimensões do pão e do xerogel de trigo, com suas respectivas massas específicas. Houve uma redução de 55,3% na massa específica, mesmo com a diminuição do volume, mostrando que com a carbonização houve grande perda de massa referente à água e outros compostos não carbonosos. A porosidade obtida, calculada com a equação 1, foi menor do que a do xerogel de amido, porém manteve-se satisfatória. A redução percentual na massa específica foi de 55 %, enquanto que a porosidade obtida após processo de carbonização foi de 75%./volume.

Tabela 3 – Massas específicas e porosidade do xerogel de trigo.

	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Massa Específica (g/cm ³)
Pão (moldado)	36	15	0,6869
Xerogel Carbonizado	18	14	0,3068

A figura 9A mostra o pão moldado ampliado 60x no microscópio eletrônico de varredura, sendo possível observar poros na amostra, entremeados com matriz com morfologia lisa. A figura 9B mostra o xerogel de trigo (carbonizado) ampliado 100x no MEV, onde pode-se observar porosidade inerente em que a matriz apresenta rugosidade superficial, indicando maior área superficial do material.

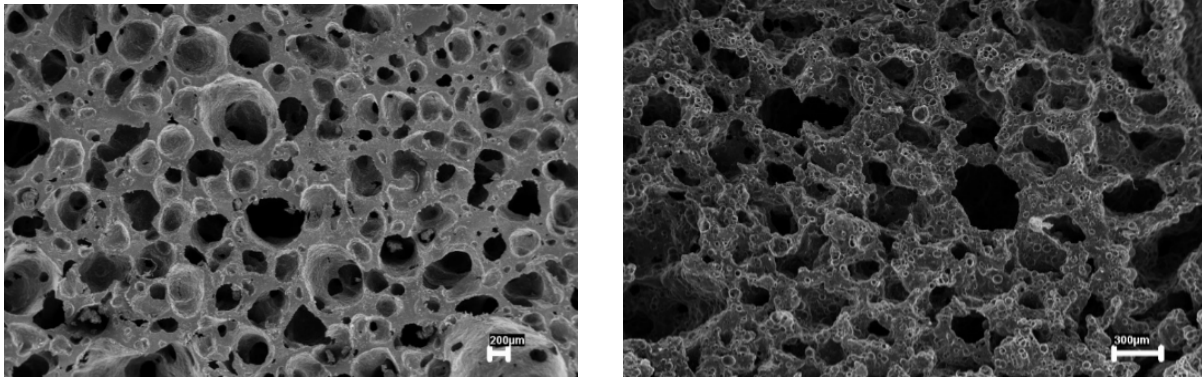


Figura 9 – (A) Pão ampliado 60x no MEV.; (B) Xerogel de trigo ampliado 100x no MEV

4. Conclusões

O processo de produção do xerogel de amido se mostrou adequado para a obtenção de materiais com alta porosidade, apresentando características similares a de aerogéis. Foi possível obter xerogéis de trigo com alto volume de poros de maneira extremamente simples e eficaz. Os resultados serão otimizados para a formulação do xerogel de amido e publicados no 7º Congresso Brasileiro de Carbono, 24-17/Outubro-Campos do Jordão/SP.

5. Divulgação dos Resultados

HERNANDES, M. S.; **MORAIS, B. A. ;** **PARDINI, L.C.** Aerogéis/Xerogéis a base de Resorcinol/Formaldeído/Floroglucionol e Amido: Planejamento de Experimento. In: 3rd Congress of Industrial Management and Aeronautical Technology, 2016, São José dos Campos. Anais do 3rd Congress of Industrial Management and Aeronautical Technology, 2016. v. 3. Mat. 008.

Referências

- [1] QUIANet al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 6113–6122. Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabrics, Reino Unido, 2013.
- [2] UBEYITOGULLARI, ALI.; CIFTCI, OZAN N, Carbohydrate Polymers 147 125–132. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch, Estados Unidos, 2016.
- [3] YUAN et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 16852–16861. Multifunctional Stiff Carbon Derived from Bread, China, 2016.
- [5] IMBERTY, A., Chancy, H., Pérez, S., Buleón, A. et al, J. Mol. Biol, 201, 365–378. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch, 1988.
- [4] PINEDA-GÓMEZ et al, Starc, 66. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn – Kinect study by non-isothermal producers, Colombia, 2014.