

MATERIAIS POROSOS FORMADOS A PARTIR DE ESPUMAS LÍQUIDO-GÁS ESTABILIZADAS POR MISTURAS DE POLISSACARÍDEOS

Carolina S. A. Souza;Guilherme A. Ferreira

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

Palavras-Chave: Espuma; polissacarídeos; material poroso.

Introdução

As espumas têm diversas aplicações no nosso cotidiano, como nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Elas podem ser classificadas como dispersões coloidais na qual se tem duas fases, gás e líquido, onde o gás encontra-se disperso na fase líquida. As espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, o que indica que as fases inicialmente misturadas tendem a se separar após um período de tempo [1, 2]. Geralmente, são utilizados agentes espumantes, como surfactantes, para auxiliar na formação das espumas e aumentar a estabilidade das mesmas. Contudo, grande parte dos surfactantes utilizados atualmente são derivados do petróleo, uma fonte não renovável. Por conta disso, alternativas mais ambientalmente amigáveis, como surfactantes de derivados de fontes renováveis, (nano)partículas sólidas e polissacarídeos vêm sendo bastante estudadas [3, 4]. O uso de polissacarídeos no preparo das espumas apresenta vantagens devido a atividade interfacial, ao baixo custo, abundância na natureza e biocompatibilidade, além de serem biodegradáveis, devido a isso são amplamente utilizados nas indústrias cosmética e alimentícia [5-8]. Por esses motivos foram selecionadas as gomas tara (GT), gelana (GG), alfarroba (GLBG), também conhecida como LBG, xantana (GX), kappa-carragena (KC) e a metilcelulose (MC), sendo o principal objeto de estudo devido ao baixo custo.

Materiais porosos podem ser produzidos a partir de dispersões coloidais, como espumas e emulsões, de maneira fácil, rápida e de baixo custo. A utilização de espumas como moldes para a fabricação dos materiais porosos dispensa o uso de solventes orgânicos e a etapa de secagem desses solventes, tornando o método mais simples. Uma etapa importante da preparação desses materiais é a secagem do solvente água das espumas, que determina o tipo e as características dos materiais porosos obtidos. Quando a secagem ocorre em condições supercríticas, preservando a estrutura, resultando em alta porosidade e área superficial se tem aerogéis. Quando a secagem se dá via liofilização, onde pode ocorrer a formação de cristais de gelo obtendo poros maiores, conseqüentemente menor área superficial, se tem criogéis. E por fim, quando a secagem ocorre a pressão ambiente ou a vácuo, suscetível ao colapso das bolhas da espuma, se tem os xerogéis, que tendem a apresentar alta densidade e baixa porosidade [9-11].

O presente trabalho avalia a performance da metilcelulose na formação e estabilização de espumas, bem como a adição de gomas xantana, gelana, kappa-carragena, alfarroba a solução de metilcelulose afetam na formação e na estabilidade das espumas. Além disso a utilização das espumas estabilizadas por polissacarídeos – metilcelulose, goma xantana, goma gelana, goma kappa-carragena - como moldes para a fabricação de materiais porosos, via

secagem do solvente, por dois métodos diferentes: em estufa a 60°C, tendo a formação de um xerogel, e via congelamento por nitrogênio líquido seguido de liofilização, obtendo um criogel.

Materiais e Métodos

Preparo das soluções

Foram preparadas soluções aquosas dos diferentes polissacarídeos investigados, individualmente, em diferentes concentrações. As soluções aquosas foram preparadas conforme descrito abaixo.

- metilcelulose, preparada em banho de gelo sob agitação por 48 horas.
- goma tara, aquecimento a 60°C, por cerca de 48 horas.
- goma gelana, agitação por 1 hora.
- goma alfarroba, aquecimento a 60°C, por cerca de 48 horas.
- goma xantana, agitação por 1 hora.
- goma kappa-carragena, em solução de cloreto de potássio 1 mM, pH ~9, aquecimento a 80°C, por cerca de 48 horas.

Soluções aquosas contendo misturas de metilcelulose e as gomas também foram preparadas em diferentes concentrações e proporções. Para aquecimento e agitação foi utilizado um agitador magnético com aquecimento. As composições das soluções preparadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições das Soluções Aquosas dos diferentes polissacarídeos investigados (Concentrações em %m/V).

Polissacarídeo	Composição
Metilcelulose	MC 0,01%
	MC 0,05%
	MC 0,10%
	MC 0,50%
	MC 1,00%
Outros polissacarídeos	GT 0,03%
	KC 0,03%
	GLBG 0,03%
	GG 0,03%
	GX 0,03%
Metilcelulose com Goma Tara	MC 0,1% + GT 0,01%

	MC 0,1% + GT 0,03%
Metilcelulose com Goma Kappa-Carragena	MC 0,1% + KC 0,01%
	MC 0,1% + KC 0,03%
Metilcelulose com Goma Alfarroba	MC 0,1% + GLBG 0,01%
	MC 0,1% + GLBG 0,03%
Metilcelulose com Goma Gelana	MC 0,1% + GG 0,01%
	MC 0,1% + GG 0,03%
Metilcelulose com Goma Xantana	MC 0,1% + GX 0,01%
	MC 0,1% + GX 0,03%

Caracterização das soluções

Medida de viscosidade

A viscosidade das soluções de metilcelulose, das gomas estudadas e das misturas de metilcelulose com as gomas foi medida a 25°C, em duplicata, utilizando um viscosímetro Anton Paar, modelo SVM300.

Caracterização das espumas

Avaliação da espumabilidade

Inicialmente, foi realizado um estudo prévio da espumabilidade das soluções aquosas de metilcelulose. As soluções foram agitadas em béquer de 250 mL por 1 minuto com o auxílio de um misturador de bebidas de uso. A altura de cada espuma foi medida utilizando uma régua adesiva colada no béquer utilizado no preparo da espuma. O teste foi realizado em triplicata. O mesmo teste foi realizado com as soluções de cada goma estudada e as misturas de metilcelulose e cada goma.

Avaliação da estabilidade

Foi avaliado a estabilidade das espumas preparadas a partir das soluções aquosas com composições apresentadas na Tabela 1. As espumas foram preparadas pelo mesmo método da avaliação da espumabilidade e a altura de espuma foi medida em diferentes intervalos de tempo, até a quebra da mesma. Este teste também foi realizado em triplicata.

Preparo dos materiais porosos

O material sólido foi preparado a partir das soluções de MC 1,5%, MC 1,5% + GX 0,45%, MC 1,5% + GG 0,45% e MC 1,5% + KC 0,45%. Dois métodos de agitação foram empregados para o preparo das espumas: agitador mecânico de pás e túrrax, ambos com tempo de agitação de 5 minutos. As espumas obtidas foram transferidas para diferentes moldes e dois

métodos de secagem do solvente, água, foram empregados, sendo o primeiro em estufa a 60°C por cerca de 36 horas e o segundo via congelamento em nitrogênio líquido e liofilização por cerca de 24 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de MEV para os materiais porosos obtidos através da remoção de solvente das espumas de polissacarídeos foram obtidas utilizando-se um microscópio modelo JSM – 6610 da Jeol, no LabMic-UFG, após metalização das amostras com ouro.

Resultados e Discussão

Viscosidade das soluções

A viscosidade das soluções é uma propriedade importante que pode afetar a formação das espumas, dificultando a dispersão do gás na solução e na estabilidade das mesmas, influenciando a drenagem do líquido pelas paredes das bolhas [1, 2].

Figura 1. Valores de viscosidade dinâmica obtidas para as soluções aquosas de metilcelulose em diferentes concentrações.

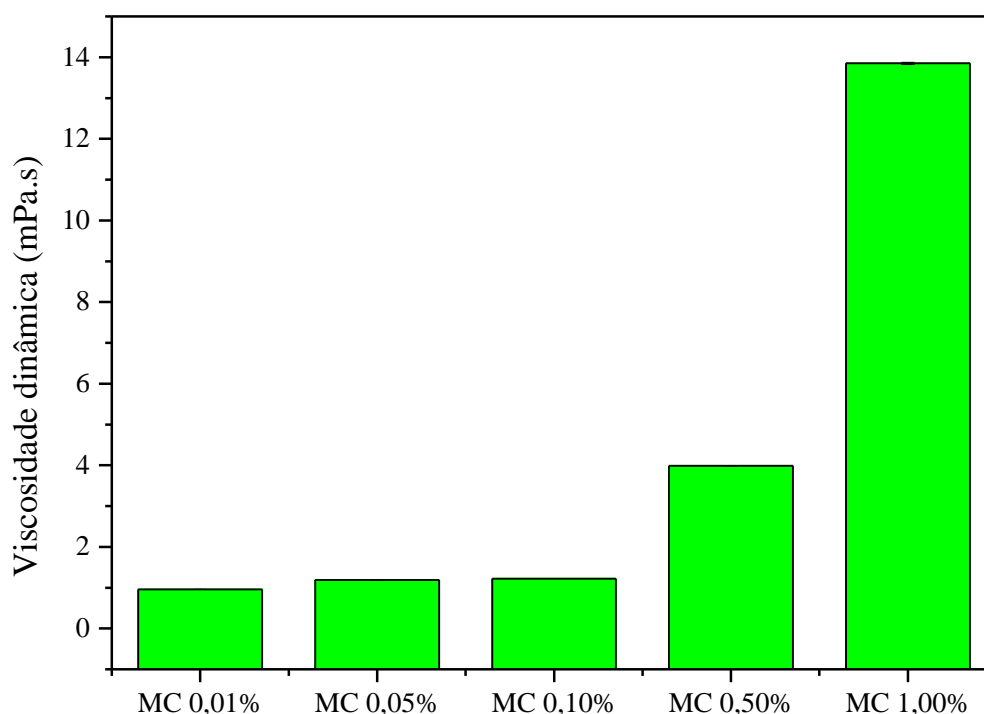
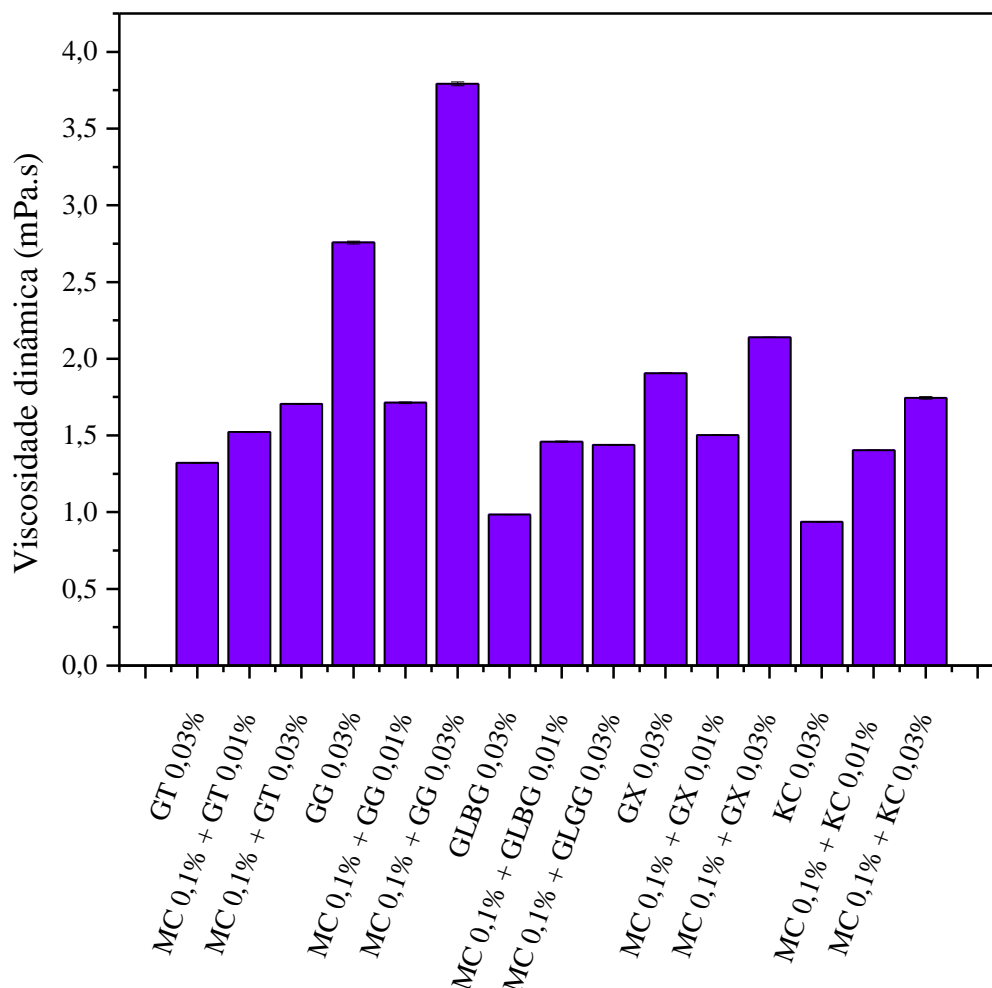


Figura 2. Valores de viscosidade dinâmica obtidos para as demais soluções aquosas de polissacarídeos investigadas.



As medidas de viscosidade dinâmica das soluções indicaram que a viscosidade aumenta com a concentração de metilcelulose, figura 1, o que já era esperado, pois há o aumento da interação entre as moléculas do polissacarídeo, levando ao emaranhamento das cadeias do polímero, dificultando o movimento das moléculas e, conseqüentemente, aumentando a resistência ao fluxo [12, 13].

Em relação a viscosidade das soluções contendo apenas gomas, observa-se que, no geral, os valores de viscosidade dinâmica são equiparáveis na mesma concentração. Entretanto, as gomas gelana e xantana apresentaram viscosidades mais elevada, 2,76 mPa s e 1,91 mPa s, respectivamente, o que pode estar relacionado com a massa molar de cada polímero. Essa diferença pode estar relacionada ao fato que de polímeros com maior massa molar tendem a apresentar viscosidades maiores. Porém, até o presente momento, não temos informações acerca da massa molar dos polímeros estudados para confirmar essa hipótese.

A viscosidade também é afetada pela adição das gomas, o que pode estar relacionado com a interação dos diferentes polissacarídeos entre si. Por exemplo, foi observado um aumento de viscosidade dinâmica significativo na mistura contendo MC 0,01% e GG 0,03%, quando comparado com a viscosidade das soluções de metilcelulose e goma gelana separadas nas mesmas concentrações, figura 2. Tendo em vista que tanto a goma gelana quanto a carragena

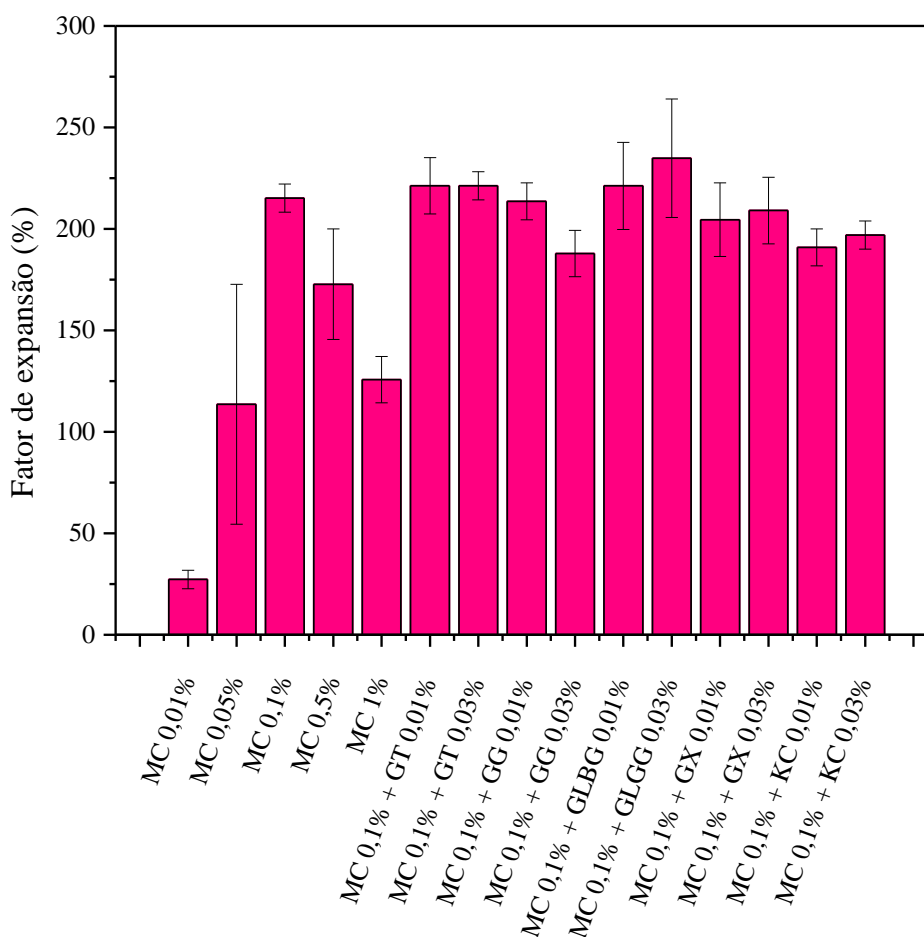
são aniônicas, o aumento de viscosidade não pode estar relacionado a efeitos de carga, provavelmente se deve a outro tipo de interação, as quais ainda não foram avaliadas.

Avaliação da espumabilidade das soluções

Para avaliar a espumabilidade das diferentes soluções estudadas, foi calculado o fator de expansão das espumas. Esse fator é definido como a razão entre a altura da espuma formada logo após findada a agitação e a altura inicial da solução antes da agitação. Calculado a partir da equação 1.

$$\text{Fator de expansão (\%)} = \left(\frac{\text{Altura da espuma}}{\text{Altura da solução inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 3. Fator de expansão das espumas formadas a partir das diferentes soluções aquosas de polissacarídeos investigadas.



É possível observar na figura 3 que o aumento da concentração de metilcelulose leva ao aumento do fator de expansão, ou seja, um maior volume de espuma é obtido, até um certo ponto pois, ao passar de 0,1% para 0,5%, há uma diminuição do fator de expansão. Essa diminuição com o aumento da concentração está associada ao aumento da viscosidade da solução, que salta de 1,22 mPa s para 3,99 mPa s, que diminui a mobilidade das moléculas dificultando a dispersão do gás na solução [1, 2].

A adição de gomas também interfere na espumabilidade. A adição da goma gelana à solução de MC na concentração de 0,03% leva ao aumento da viscosidade da solução, em comparação com a solução de metilcelulose, o que causa a diminuição do fator de expansão. É

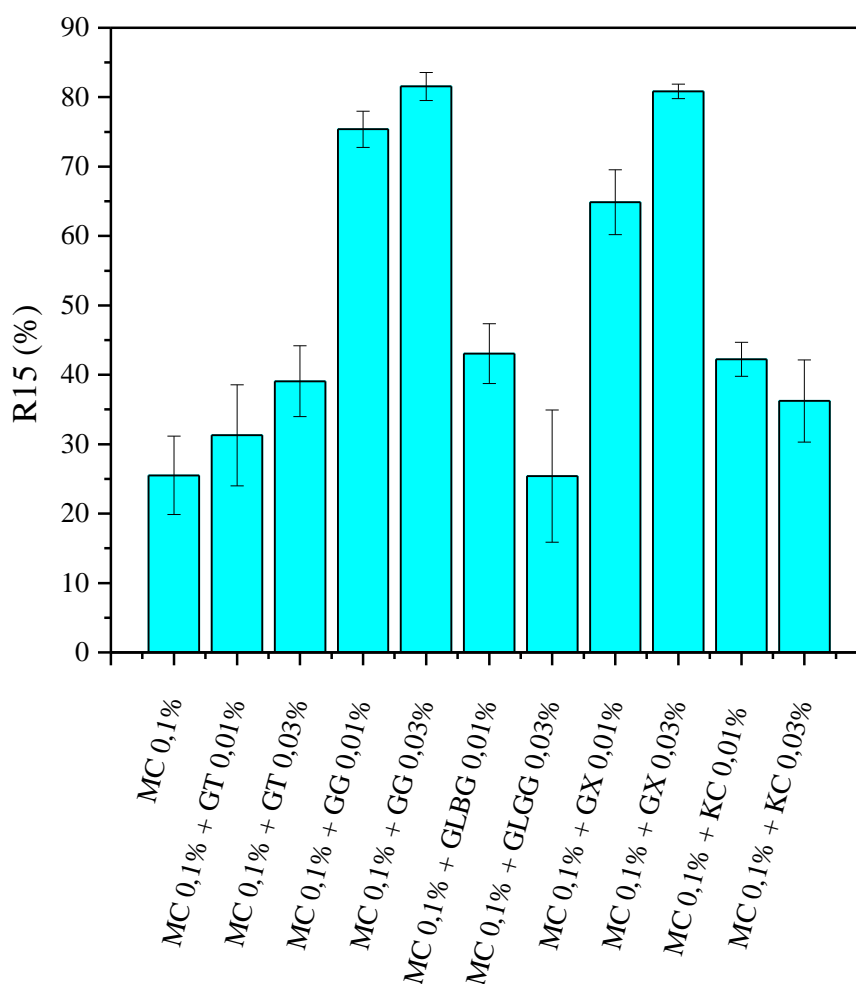
observado que algumas gomas, como a xantana, contribuem positivamente para a espumabilidade, aumentando o volume de espuma formado. As soluções contendo apenas as gomas (0,03%), na ausência de MC, não apresentaram formação de espuma significativa após agitação por 60 segundos, indicando que, isoladamente, essas gomas não atuam como bons agentes espumantes.

Teste de estabilidade: altura de espuma *versus* tempo

A estabilidade das espumas foi avaliada medindo-se a altura das espumas em diferentes intervalos de tempo até a sua completa ruptura. O parâmetro R15 refere-se à altura da espuma medida 15 minutos após a formação inicial, mensurando o quanto da espuma permanece após decorrido esse intervalo de tempo, calculado através da equação 2. Quanto maior o valor do R15, maior é a estabilidade da espuma.

$$R15 (\%) = \left(\frac{\text{Altura da espuma}}{\text{Altura da solução inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 4. Parâmetro R15 para as espumas formadas a partir das diferentes soluções aquosas dos polissacarídeos investigados.



Os maiores valores de R15 foram observados para soluções de metilcelulose combinadas com as gomas gelana e xantana. Portanto, as espumas formadas por essas misturas se apresentaram mais estáveis quando comparadas as outras. Isso pode ser atribuído a

viscosidade dessas soluções, por serem relativamente viscosas, a drenagem do líquido que compõem as espumas tende a ser mais lento [1, 2]. Entretanto isso não é observado na mistura de kappa-carragena e metilcelulose, que possuem valores de viscosidade dinâmica relativamente próximas. Outra propriedade das soluções que pode influenciar tanto na formação, quanto na estabilidade das espumas é a atividade superficial, que serão mensuradas em etapas futuras.

Materiais porosos obtidos a partir das espumas

Os materiais porosos obtidos a partir das espumas estabilizados por MC e suas misturas com outros polissacarídeos têm como característica serem leves, com a aparência que lembra isopor, sendo de difícil corte por lâminas. Imagens das amostras que passaram pela etapa de secagem via congelamento em nitrogênio líquido e liofilização foram obtidas e são apresentadas na Figura 5.

Figura 5. Imagens dos materiais porosos obtidos a partir das espumas preparadas por agitação via túrrax e método de secagem por liofilização.

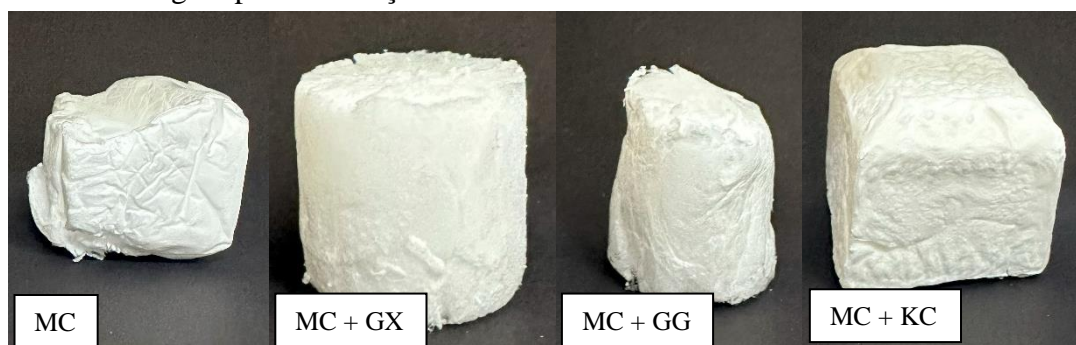
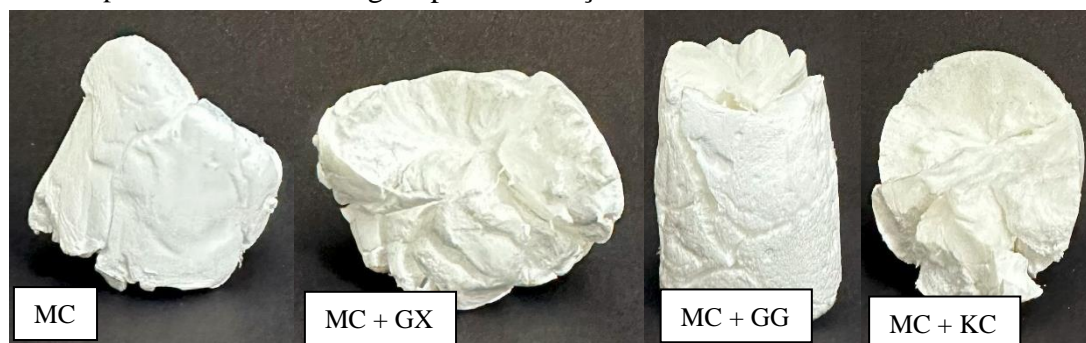


Figura 6. Imagens dos materiais porosos obtidos a partir das espumas preparadas via agitador mecânico de pás e método de secagem por liofilização.

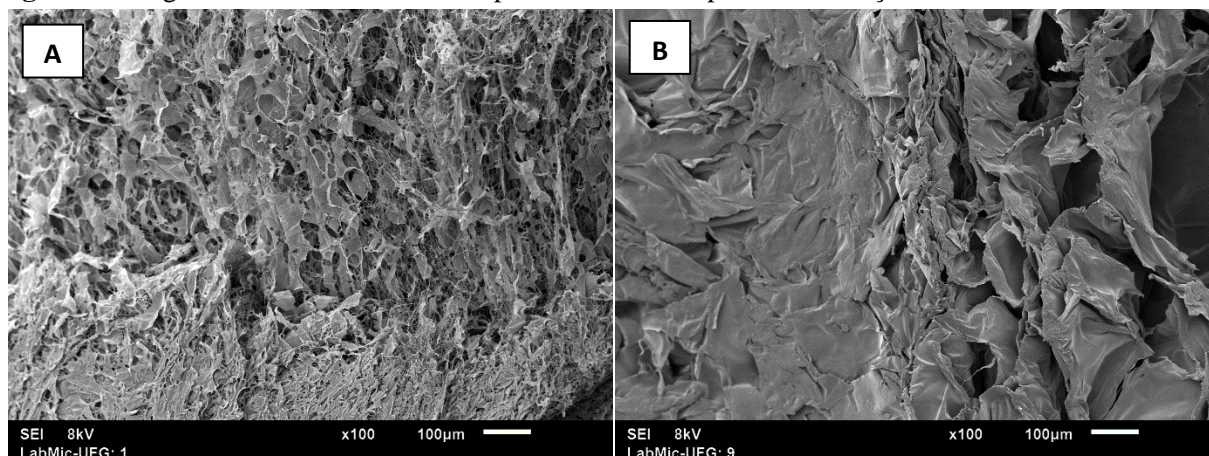


Imagens de microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), também foram obtidas. Na Figura 7A são apresentadas as imagens de MEV do material preparado a partir da solução de metilcelulose, com o método de agitação via túrrax e método de secagem por liofilização (criogel), enquanto na Figura 7B, a micrografia do material preparado a partir da solução de metilcelulose com método de agitação por túrrax, e método de secagem via estufa (xerogel). É possível observar que o criogel possui uma quantidade maior de poros de menor tamanho quando comparado ao xerogel, que tem uma aparência mais irregular e densa, concordando com a literatura, que mostra que o método de remoção do solvente pode impactar nas propriedades morfológicas dos materiais [10]. Durante a secagem em estufa a 60°C era

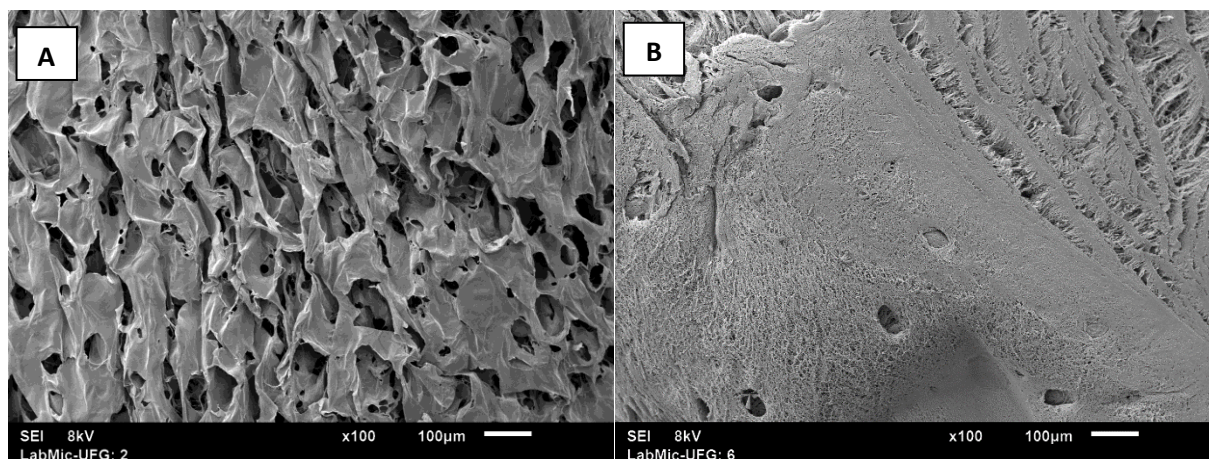
esperado que as bolhas da espuma se colapsassem, gerando poros maiores e mais irregulares, como observado na Figura 7B.

Figura 7. Imagens de MEV dos materiais porosos obtidos a partir das soluções de metilcelulose.



A Figura 8A mostra a imagem de MEV do material poroso preparado a partir da solução de metilcelulose e goma xantana, com o método de agitação via túrrax e método de secagem por liofilização, enquanto a Figura 8B, mostra a imagem obtida para o material poroso preparado a partir da solução de metilcelulose e goma xantana com método de agitação via agitador de paletas e método de secagem por liofilização. É possível observar que o material preparado pelo método de agitação de maior potência tem as cavidades com tamanhos mais homogêneos quando comparado ao que foi preparado com o agitador de paletas, que apresenta regiões com poros maiores e outras com poros menores.

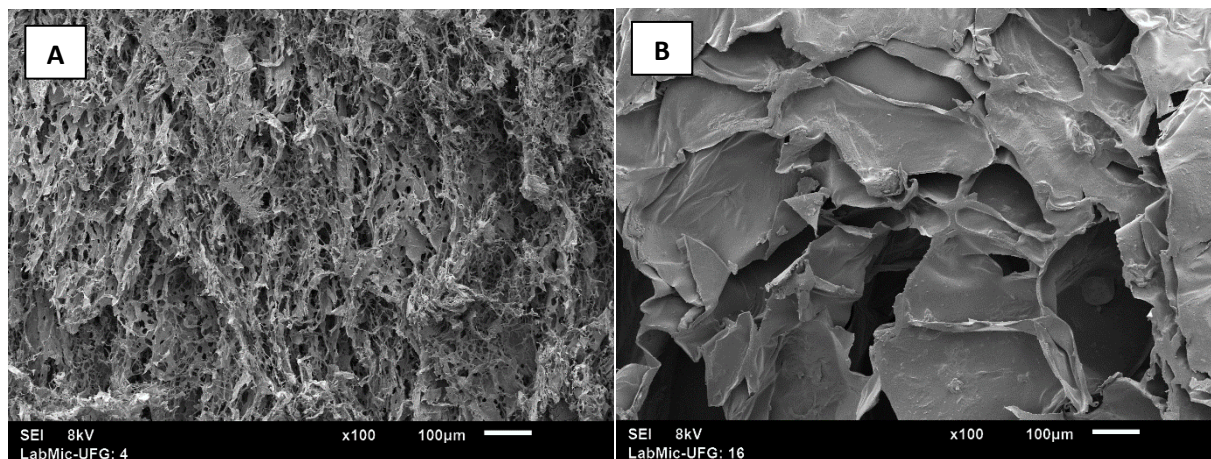
Figura 8. Imagens de MEV dos materiais porosos obtidos a partir das soluções da mistura de metilcelulose e goma xantana.



Por fim, na Figura 9A tem-se imagens de MEV do material poroso preparado a partir da solução de metilcelulose e kappa-carragena, com o método de agitação via túrrax e método de secagem por liofilização. Na Figura 9B, a micrografia foi obtida para o material preparado a partir da solução de metilcelulose e goma xantana com método de agitação via agitador de paletas, e método de secagem via estufa a 60°C. É possível observar em ambas as imagens pequenos cristais que podem ser atribuídos ao sal cloreto de potássio, usado no preparo da solução da kappa-carragena. Além disso, também é possível observar que o material da Figura

9A tem poros menores e mais homogêneos quando comparado ao material apresentado na Figura 9B.

Figura 9. Imagens de MEV dos materiais porosos obtidos a partir das soluções da mistura de metilcelulose e kappa-carragena.



Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a metilcelulose apresenta um bom desempenho na formação de espumas, com aumento significativo no fator de expansão em concentrações de até 0,1%. Além disso, a adição de gomas, como a xantana e gelana, melhora a estabilidade das espumas, conforme evidenciado pelos elevados valores de R15 observados nessas combinações, o que se deve à maior viscosidade das soluções. Por outro lado, gomas como a kappa-carragena, apesar de aumentarem a viscosidade, não contribuíram de maneira significativa para a estabilidade das espumas. Em relação à possível aplicação das espumas como moldes para a produção de materiais porosos, os resultados indicam que é possível obter esses materiais com porosidade e morfologia controladas pelo método de preparo e pelo tipo de polissacarídeo empregado. A utilização de espumas estabilizadas por polissacarídeos, portanto, mostra-se promissora tanto para a formação de espumas estáveis quanto para a produção de materiais porosos de maneira ambientalmente amigável.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e ao LabMic-UFG pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Referências

1. BIKERMAN, J. J. **Foams**. Berlim, Germany: Springer, 2012.
2. WILSON, A. J. (ED.). **Foams: Physics, chemistry and structure**. Londres, England: Springer, 2013.
3. LI, Q. et al. Synergistic enhancement of foam stability by nanocellulose and hydrocarbon surfactants. **Chemical engineering science**, v. 299, n. 120418, p. 120418, 2024.
4. HAN, Y. et al. Pickering foams stabilized by protein-based particles: A review of characterization, stabilization, and application. **Trends in food science & technology**, v. 133, p. 148–159, 2023.
5. NEVES, I. C. O. et al. Foaming properties of suspensions composed by β -lactoglobulin and polysaccharides, in the presence of sucrose or polyols. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 550, p. 199–208, 2018.



6. ZHANG, X. et al. Effects of polysaccharide type on the structure, interface behavior, and foam properties of soybean protein isolate hydrolysate-polysaccharide Maillard conjugates. **Food hydrocolloids**, v. 151, n. 109801, p. 109801, 2024.
7. ZHU, J. et al. Foaming and rheological properties of hydroxypropyl methylcellulose and welan gum composite system: The stabilizing mechanism. **Food hydrocolloids**, v. 112, n. 106275, p. 106275, 2021.
8. KANG, W. et al. Effect of polysaccharide polymers on the surface and foam properties of aqueous film-forming foam. **Colloids and interface science communications**, v. 45, n. 100540, p. 100540, 2021.
9. GROULT, S.; BUWALDA, S.; BUDTOVA, T. Pectin hydrogels, aerogels, cryogels and xerogels: Influence of drying on structural and release properties. **European polymer journal**, v. 149, n. 110386, p. 110386, 2021.
10. CHARTIER, C. et al. Tuning the properties of porous chitosan: Aerogels and cryogels. **International journal of biological macromolecules**, v. 202, p. 215–223, 2022.
11. JIANG, Q. et al. Polysaccharide-stabilized aqueous foams to fabricate highly oil-absorbing cryogels: Application and formation process for preparation of edible oleogels. **Food hydrocolloids**, v. 120, n. 106901, p. 106901, 2021.
12. CASAS, J.; MOHEDANO, A.; GARCÍA-OCHOA, F. Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 80, n. 12, p. 1722–1727, 2000.
13. SA, B.; MUKHERJEE, S.; ROY, S. K. Effect of polymer concentration and solution pH on viscosity affecting integrity of a polysaccharide coat of compression coated tablets. **International journal of biological macromolecules**, v. 125, p. 922–930, 2019.