

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Tese de Doutorado

**Aerogéis reforçados com materiais celulósicos para liberação de compostos
bioativos em alimentos**

Jean Paulo de Oliveira
Tecnólogo em Alimentos, MSc.

Pelotas, 2019

Jean Paulo de Oliveira

Aerogéis reforçados com materiais celulósicos para liberação de compostos bioativos em alimentos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador:

Profa. Dra. Elessandra da Rosa Zavareze

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

O48a Oliveira, Jean Paulo de

Aerogéis reforçados com materiais celulósicos para liberação de compostos bioativos em alimentos / Jean Paulo de Oliveira ; Elessandra da Rosa Zavareze, orientadora. — Pelotas, 2019.

101 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Celulose. 2. Nanocelulose. 3. Álcool polivinílico. 4. Absorvedores. 5. Compostos fenólicos. I. Zavareze, Elessandra da Rosa, orient. II. Título.

CDD : 664

Banca Examinadora

Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Prof^a. Dr^a. Rosana Colussi

Dr^a. Shanise Melo El Halal

Prof^a. Dr^a. Vilásia Guimarães Martins

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me conduzir sempre nas melhores escolhas e por sempre me proteger. Obrigada Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho!

Agradeço à minha mãe Lucia Helena, pelos conselhos sempre com muito amor e carinho, por me apoiar, por sempre fazer tudo que estava ao seu alcance e por me amar incondicionalmente. Te amo muito.

Agradeço aos meus irmãos Cristiani, Lisiani e Leandro, pelo apoio e amizade. Amo vocês.

Agradeço à minha esposa Graziella, que sempre me apoia, me dá força para alcançar meus objetivos e está sempre ao meu lado realizando meus sonhos. Obrigada por fazer minha caminhada nessa vida cada dia mais feliz. Te amo muito!

Ao meu sogro Domênico e minha sogra Lúcia Helena pelo carinho e apoio.

Às minhas amigas, Francine, Laura e Mariana, pela amizade, companheirismo e momentos de alegria. Amo vocês.

À minha amiga Shanise por todos os ensinamentos, paciência, amizade e por ser a primeira integrante da “equipe Nano”.

À todos os amigos do DCTA que durante esse período me ajudaram de alguma forma.

Aos amigos do IATA, que durante o período de doutorado sanduíche estiveram ao meu lado, em especial ao Isaac e Alejandra.

À minha orientadora Elessandra por sempre acreditar no meu trabalho, pela orientação, compreensão e ensinamentos.

Ao professor Moacir Elias pela força, apoio, conselhos e incentivo.

Ao professor e amigo Nathan, pela amizade, ensinamentos, conselhos, incentivo e parceria durante todo o período de Pós-Graduação.

À professora Rosana Colussi pela disponibilidade e contribuições na defesa da Tese.

À professora Vilásia Martins por sempre se mostrar solícita, pela disponibilidade e contribuições na defesa da Tese.

Ao professor Alvaro Dias, por sempre me ajudar quando preciso e por acreditar no meu trabalho.

À Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

À todos os professores do DCTA-UFPel que durante a pós-graduação proporcionaram conhecimento.

À todos os colegas do Labgrãos pela ajuda e amizade.

Às gurias do Labfrutas pela ajuda e disponibilidade em todas as análises.

Aos estagiários do LabGrãos, em especial ao João Felipe e Emílio, pela ajuda e amizade.

À funcionária Meri pelo carinho e conversas divertidas.

Ao Ceme-Sul (FURG) pelo apoio nas análises tão importantes para esse trabalho, em especial ao Rudi e a Carol pela paciência, profissionalismo e amizade.

À Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

OLIVEIRA, Jean Paulo. **Aerogéis reforçados com materiais celulósicos para liberação de compostos bioativos em alimentos** 2019, 102 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Aerogéis são materiais porosos, com alta superfície de contato e com capacidade de absorver alto conteúdo de água. Os aerogéis podem ser elaborados a partir de diversos polímeros visando aplicações na área de alimentos. Objetivou-se com este trabalho valorizar algas vermelhas da espécie *Gelidium sesquipedale* e erva-mate através da obtenção de extratos bioativos ricos em polifenóis e através do isolamento de celulose e nanocelulose para a elaboração de aerogéis. No primeiro estudo, algas da espécie *Gelidium sesquipedale* foram utilizadas como matéria-prima para extração de celulose e nanocelulose e extrato a base de ágar (EBA) rico em polifenóis e com capacidade antioxidante. Subsequentemente, aerogéis elaborados somente com álcool polivinílico (PVA) e aerogéis híbridos contendo PVA, celulose e nanocelulose foram produzidos através de reticulação física. O extrato a base de ágar foi incorporado na matriz do aerogel e a cinética de liberação em diferentes meios simulantes de alimentos foi estudada. A presença de grupos hidroxilas e a alta razão de aspecto da nanocelulose promoveram interações favoráveis à absorção de água gerando aerogéis híbridos com capacidade absorvente. Os aerogéis elaborados somente com PVA dissolveram-se nos meios simulantes resultando na imediata liberação do EBA. Porém os aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose mantiveram a integridade estrutural e promoveram uma liberação lenta e gradual do EBA. Esses resultados mostram as promissoras propriedades dos aerogéis híbridos de PVA/celulose/nanocelulose como matrizes para a liberação controlada de bioativos como extratos a base de ágar. Semelhante ao primeiro estudo, foi realizado o segundo estudo através da utilização de celulose, nanocelulose e extrato a base de erva-mate (EEM) para elaboração de aerogéis bioativos. A nanocelulose apresentou alta cristalinidade e morfologia típica de celulose nanofibrilada. Os aerogéis apresentaram estrutura homogênea, porosa e sem separação das fases poliméricas. Os aerogéis incorporados com EEM apresentaram atividade antioxidante acima de 80%. Nos dois estudos foi possível verificar que ambas as matérias-primas apresentam potencial para a obtenção de celulose, nanocelulose e extratos com atividade antioxidantes. Além disso, os materiais obtidos através das algas vermelhas e da erva-mate podem ser utilizados na produção de aerogéis bioativos, destacando-se os aerogéis reforçados com celulose e nanocelulose que em ambos estudos apresentaram maior capacidade de absorção de água.

Palavras-chave: celulose; nanocelulose; álcool polivinílico; absorvedores; compostos fenólicos.

Abstract

Aerogels are porous materials with a high contact surface and the ability to absorb high water content. Aerogel can be made from various polymers for food applications. The objective of this work was to value red algae of the species *Gelidium sesquipedale* and yerba-mate by obtaining polyphenol-rich bioactive extracts and by isolating cellulose and nanocellulose for the preparation of aerogel. In the first study, *Gelidium sesquipedale* algae were used as raw material for cellulose and nanocellulose extraction and polyphenol-rich agar-based extract (ABE) with antioxidant capacity. Subsequently, aerogel made only with polyvinyl alcohol (PVA) and hybrid aerogel containing PVA, cellulose and were produced by physical crosslinking. The agar-based extract was incorporated into the aerogel matrix and the release kinetics in different food simulant media were studied. The presence of hydroxyl groups and the high aspect ratio of nanocellulose promoted interactions favorable to water absorption generating hybrid aerogel with absorbent capacity. Aerogels made with PVA alone dissolved in the simulant media resulting in the immediate release of ABE. However, hybrid aerogel, containing cellulose and nanocellulose maintained structural integrity and promoted a slow and gradual release of ABE. Similar to the first study, the second study was conducted using cellulose, nanocellulose and yerba mate extract (YME) for the production of bioactive aerogel. Nanocellulose extracted from yerba-mate showed high crystallinity and typical morphology of nanofibrillated cellulose. All aerogel presented homogeneous structure, porous and without separation of the polymeric phases. Aerogels incorporated with YME showed antioxidant activity above 80%. In both studies it was possible to verify that the raw materials used have potential to obtain cellulose, nanocellulose and extracts with antioxidant activity. In addition, the materials obtained from red algae and yerba mate can be used in the production of bioactive aerogels, highlighting the cellulose and nanocellulose reinforced aerogels, which in both studies showed higher water absorption capacity.

Key words: cellulose; nanocellulose; polyvinyl alcohol; absorbers; phenolic compounds.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura química da celulose.	17
Figura 2. Intramolecular (--) e intermolecular (--) redes de ligação de hidrogênio na estrutura de celulose.....	17
Figura 3. Estrutura principal da parede celular de planta.....	18
Figura 4. Esquema da extração CNC a partir de fibras vegetais.	20
Figura 5. Esquema de obtenção de celulose nanocristalina através da hidrólise ácida..	21
Figura 6. Esquema de obtenção de celulose nanofibrilada através de processo mecânico..	22
Figura 7. Espectros de ATR-FTIR das algas <i>Gelidium sesquipedale</i> , do ágar comercial e do extrato produzido à base de ágar.....	41
Figura 8. Espectros de ATR-FTIR das diferentes frações celulósicas extraídas das algas <i>Gelidium sesquipedale</i> . F1: fração obtida após etapa de lavagem; F2: fração obtida após etapa de branqueamento.	42
Figura 9. Padrões de DR-X da <i>Gelidium sesquipedale</i> e das frações celulósicas extraídas.....	44
Figura 10. Micrografia de MET da nanocelulose extraída de <i>Gelidium sesquipedale</i> e as dimensões estimadas.	45
Figura 11. Morfologia dos diferentes aerogéis antes (a-f) e após submetê-los a condições de alta umidade relativa (100% UR e 25 ° C) (g-l).....	47
Figura 12. Espectros de ATR-FTIR de (A) PVA puro e aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose e (B) aerogéis selecionados incorporando o extrato à base de ágar.	49
Figura 13. Padrões DR-X de (a) PVA puro e aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose e (b) aerogéis selecionados incorporando o extrato à base de ágar.....	51
Figura 14. Absorção de vapor de água (a) e absorção em excesso da água (B) dos diferentes aerogéis.....	53
Figura 15. Integridade dos diferentes aerogéis após imersão em água por 48h.	55
Figura 16. Perfil de liberação de extrato à base de agar bioativo de aerogéis em meios simulantes de alimentos hidrofílicos (A) e hidrofóbicos (B).	56
Figura 17. Espectros de FT-IR da erva-mate e da celulose e nanocelulose obtidas a partir de erva-mate.	67
Figura 18. Padrão de difração de raios X da erva-mate e celulose e nanocelulose da erva-mate.....	68
Figura 19. Análise termogravimétrica (TGA) (a) e sua primeira derivado (DTG) (b) da erva-mate, celulose e nanocelulose de erva-mate.	71
Figura 20. Morfologia da nanocelulose de erva-mate.....	72
Figura 21. Morfologia dos aerogéis com PVA (b), PVA e celululose (c) e PVA, celululose / nanocelulose (d).....	73
Figura 22. Espectros de FT-IR dos aerogéis com e sem bioativo.....	75

Figura 23. Padrão de difração de raios X dos aerogéis com e sem bioativo (A). Padrão de difração de raios X do EEM (B).....	76
Figura 24. Análise termogravimétrica (TGA) (a) primeira derivada (DTG) (b) dos aerogéis com e sem bioativos.	78
Figura 25. Absorção de água de aerogéis preparados com PVA, PVA e celulose e PVA e celulose / nanocelulose.	79
Figura 26. Atividade antioxidante do EEM e dos aerogéis bioativos.....	81
Figura 27. Liberação in vitro de EEM a partir de aerogéis em meios simulantes de alimentos hidrofílicos (a) e hidrofóbicos (b).	82

Lista de tabelas

Tabela 1. Formulações dos aerogéis produzidos com álcool polivinílico (PVA), celulose, nanocelulose e extrato a base de ágar.....	36
Tabela 2. Formulações dos diferentes aerogéis carregados com extrato à base de erva-mate (EEM).....	64

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Celulose.....	17
3.2 Nanocelulose	19
3.2.1 Hidrólise ácida	20
3.2.2 Celulose nanocristalina.....	21
3.2.3 Celulose nanofibrilada	21
3.2.4 Nanocelulose bacteriana	22
3.3 Aerogéis	22
3.4 Algas marinhas	25
3.5 Erva-mate	28
CAPITULO 1 – DESENVOLVIMENTO DE AEROGÉIS BIOATIVOS PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS ATRAVÉS DA VALORIZAÇÃO DE ALGAS GELIDIUM SESQUIPEDALE	30
1 Introdução.....	30
2 Materiais e métodos.....	33
2.1 Materiais	33
2.2 Produção do extrato à base de ágar	33
2.3 Caracterização do extrato à base de ágar	34
2.3 Produção de celulose e nanocelulose	34
2.4 Elaboração do aerogéis	35
2.5 Espectroscopia de transformada de Fourier (FT-IR).....	36
2.6 Difração de raio-X (DRX)	36
2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	37
2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
2.9 Capacidade de absorção de água	37
2.10 Liberação <i>in vitro</i> de aerogéis bioativos	38
2.11 Análise estatística.....	38

3 Resultados e discussão	39
3.1 Caracterização do extrato à base de ágar (EBA)	39
3.2 Caracterização da celulose e nanocelulose	42
3.3 Caracterização de aerogéis bioativos	46
3.4 Liberação <i>in vitro</i> do extrato à base de ágar	55
4 Conclusão.....	57
CAPITULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS COMO VEÍCULOS DE ENTREGA DE BIOATIVOS PRODUZIDOS ATRAVÉS DA VALORIZAÇÃO DA ERVA-MATE (<i>ILLEX PARAGUARIENSIS</i>)	59
1 Introdução.....	59
2 Materiais e métodos.....	61
2.1 Material.....	61
2.2 Extração de celulose e nanocelulose de erva-mate	61
2.3 Caracterização da celulose e nanocelulose da erva-mate	62
2.4 Elaboração de aerogéis a partir de celulose e nanocelulose de erva-mate	63
2.5 Caracterização de aerogéis a partir de celulose de erva-mate e nanocelulose	64
2.6 Liberação <i>in vitro</i> do extrato a base de erva-mate	65
2.7 Análise estatística.....	66
3. Resultados e discussão	66
3.1 Caracterização da celulose e nanocelulose de erva-mate	66
3.2 Caracterização dos aerogéis bioativos	72
4. Conclusão	83
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Na conservação de alimentos embalados com alto conteúdo de umidade, podem ser utilizadas almofadas absorventes, as quais absorvem o excesso de umidade resultante da respiração, geração de exsudado ou permeação de vapor de água dos alimentos. Com a utilização desses materiais o crescimento microbiano, que depende fortemente dos altos níveis de atividade da água podem ser desacelerados (OTONI et al., 2016, AZEREDO, 2013). Essas almofadas absorventes são tipicamente feitas de um polímero sintético não permeável / antiaderente, como polietileno e uma camada inferior hidrofílica preenchida com substâncias ativas como o ácido cítrico e bicarbonato de sódio, que impedem o crescimento bacteriano (MCMILLIN, 2017). No entanto, devido às questões ambientais e sustentáveis, o setor de embalagens vem procurando substituir total ou parcialmente polímeros sintéticos (como é o caso do polietileno) por outros biopolímeros, os quais podem ser utilizados na produção de materiais renováveis e biodegradáveis. Desta forma, as almofadas absorventes poderiam ser substituídas por absorventes híbridos de base biológica, como por exemplo os aerogéis.

Os aerogéis podem ser definidos como materiais extremamente leves, altamente porosos, com baixa densidade, grande área superficial e alta capacidade de absorção de água (HENSCHEN et al., 2016; LIN et al., 2014; WANG et al., 2016). Devido à grande área de superfície interna e altas relações superfície-volume, os aerogéis podem ser adequados para o desenvolvimento de sistemas de absorção de água e de liberação controlada em embalagens de alimentos (FONTES-CANDIA, et al., 2019). Os polímeros sintéticos como sílica, Além disso, aerogéis híbridos podem ser produzidos a partir de polímeros biodegradáveis como exemplo do álcool polivinílico, utilizado em diversas aplicações da biomedicina, e a partir de polímeros de base biológica, como os polissacarídeos quitosana, alginato, amido e celulose, os quais substituem adequadamente a sílica, comumente utilizada na produção de aerogéis (POORAKBAR et al., 2018; MIKKONEN et al., 2013).

Dentre os polissacarídeos citados, a celulose é o polímero mais abundante da Terra, podendo ser extraído a partir das mais diversas fontes como, cascas de arroz e de aveia (OLIVEIRA et al., 2017), cascas de cevada

(EL HALAL, 2015), bactérias (MARTÍNEZ-SANZ, LOPEZ-RUBIO E LAGARON, 2011), algas (BENITO-GONZÁLEZ, LÓPEZ-RUBIO e MARTÍNEZ-SANZ), plantas (FONTES-CANDIA et al., 2019), entre outras. Além disso, a partir de uma reação de hidrólise da celulose, seja ela enzimática ou química, é possível obter nanocelulose, a qual apresenta alta resistência, excelente rigidez e diversos grupos hidroxila que são acessíveis para modificação da superfície (PHANTHONG et al., 2018). Na literatura são encontradas pesquisas sobre aerogéis produzidos a partir de celulose de diversas fontes nos quais foram incorporados medicamentos (HAIMER et al., 2010; VALO et al., 2013) e compostos ativos para liberação controlada (OLIVEIRA et al., 2019a, FONTES-CANDIA et al., 2019).

Compostos bioativos obtidos de fontes naturais, como os fenólicos (por exemplo, antocianinas, ácidos fenólicos, curcuminóides, outros polifenóis) vêm atraindo grande atenção para aplicação em embalagens de alimentos devido às suas biofuncionalidades (SHISHIR et al., 2018), as quais podem auxiliar na conservação dos alimentos. No entanto, a maioria desses compostos são instáveis e facilmente oxidáveis sob várias condições, especialmente quando expostos à combinação de oxigênio, luz e / ou calor durante o processamento e armazenamento (NIU et al., 2020). Portanto, matrizes adequadas para o aprisionamento e para a entrega são necessárias para manter a bioatividade e obter liberação gradual e controlada desses compostos bioativos. Neste contexto, os aerogéis se mostram como uma alternativa promissora, pois além de se caracterizar como uma matriz de liberação de compostos bioativos, eles atuam como absorvedores de umidade, agindo em sinergia na conservação de alimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi caracterizar a celulose, nanocelulose e extratos bioativos ricos em polifenóis obtidos a partir de algas vermelhas e de erva-mate para a produção de aerogéis híbridos bioativos.

2.2 Objetivos específicos

Extrair a celulose e a nanocelulose a partir de algas vermelhas da espécie *Gelidium sesquipedale* e a partir de erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

Avaliar a celulose e a nanocelulose obtidas das algas vermelhas e da erva-mate quanto às propriedades morfológicas, físicas e químicas.

Obter um extrato bioativo a partir de algas vermelhas da espécie *Gelidium sesquipedale* e a partir de erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

Caracterizar os extratos bioativos obtidos das algas vermelhas e da erva-mate quanto o conteúdo total de polifenóis e a atividade antioxidante.

Produzir aerogéis bioativos a partir dos materiais extraídos de algas vermelhas da espécie *Gelidium sesquipedale* e de erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

Avaliar os aerogéis bioativos quanto à morfologia, grupos funcionais, cristalinidade, capacidade de absorção de água e a cinética de liberação em meios simulantes de alimentos hidrofílicos e hidrofóbicos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear com unidades repetidas de glicose, unidas por ligação β -1,4 (Figura 1), que apresentam uma tendência de estabelecer ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 2).

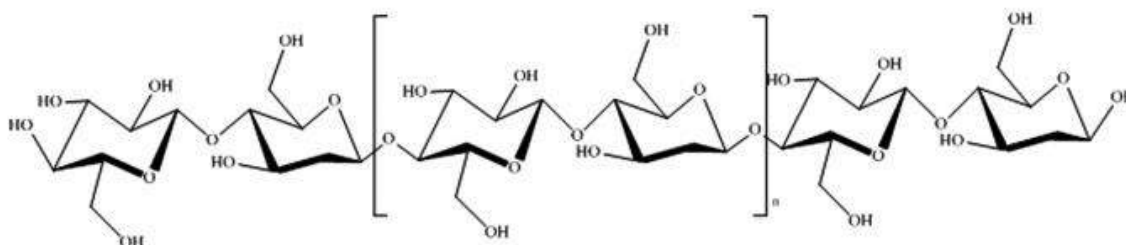


Figura 1. Estrutura química da celulose. Fonte: UMMARTYOTIN e MANUSPIYA, 2015.

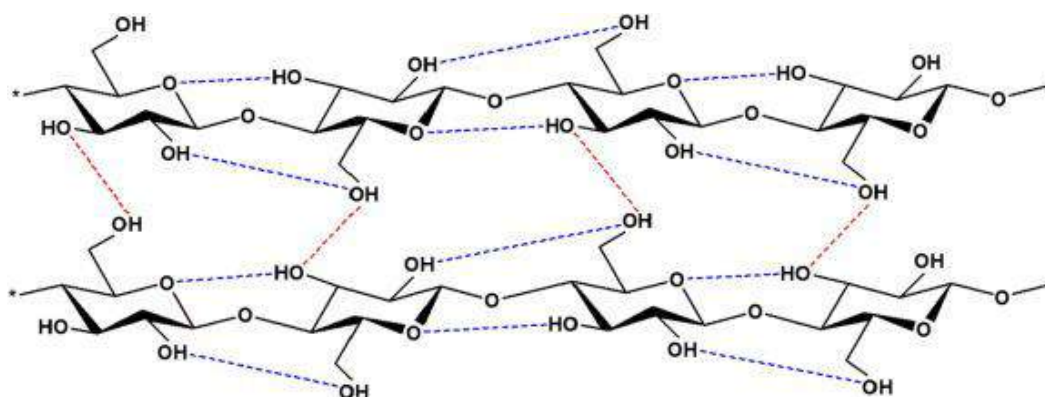


Figura 2. Intramolecular (--) e intermolecular (--) redes de ligação de hidrogênio na estrutura de celulose. Fonte: PHANTHONG et al., 2018.

A celulose pode ser extraída de diversas fontes, como madeira, gramíneas, fungos, bactérias e algas. Nessas matérias-primas, a celulose se apresenta em uma arquitetura bem organizada, composta de estruturas fibrilares, como a lignina e a hemicelulose (VARSHNEY e NAITHANI, 2011) conforme pode ser observado na Figura 3. Devido à sua estrutura molecular, a celulose possui propriedades como hidrofiliabilidade, insolubilidade na água e na maioria dos solventes orgânicos, degradabilidade e quiralidade (WERTZ, BÉDUÉ e MERCIER, 2010).

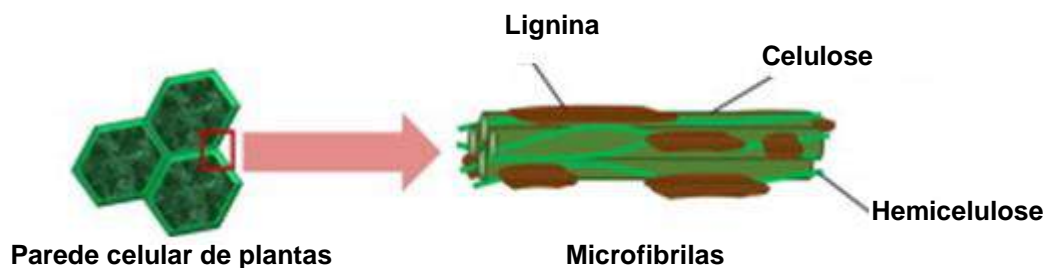


Figura 3. Estrutura principal da parede celular de planta. Fonte: Adaptado de PHANTHONG et al., 2018.

As fibras de celulose apresentam excelentes propriedades físicas e mecânicas, o que além de estar associado aos grupos hidroxilas e às fortes redes de ligação de hidrogênio, está associado à forma pela qual está organizada (DUFRESNE, 2013; 2012). A celulose agrega-se em regiões altamente ordenadas (estrutura cristalina) e em regiões desordenadas (estrutura amorfa). As partes cristalinas promovem alta rigidez e resistência à celulose e as partes amorfas contribuem para a flexibilidade da molécula (MOON et al., 2011).

Além disso, a celulose geralmente tem quatro polimorfos, os quais são chamados de celulose I, II, III (subdividido em III1 e III2) e IV (subdividido em IV1 e IV2) (HUBER et al., 2012). A celulose I é um polimorfo natural e caracteriza-se como o tipo mais cristalino existente em duas formas: Ia e Ib, que são semelhantes entre si, mas o padrão de empacotamento na rede é diferente, devido a uma extensão diferente de ligação de hidrogênio existente entre as cadeias. A celulose II possui um arranjo antiparalelo de cadeias e é obtida por recristalização da celulose nativa. Este tipo de polimorfo pode ser formado por duas vias distintas, através de um tratamento alcalino ou através de sua solubilização e subsequente recristalização da celulose I. A celulose III pode ser preparada a partir da celulose I ou da celulose II por um tratamento com amônia I, resultando em celulose III1 ou celulose III2. A celulose IV1 e a celulose IV2 podem ser preparadas a partir da forma correspondente de celulose III1 e III2 por aquecimento em glicerol (GUPTA et al., 2016).

No processo de obtenção de celulose a partir dos diversos tipos de fontes, é realizado um pré-tratamento e a deslignificação a fim de realizar o desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose sem destruição das fibrilas de celulose. Usualmente essa etapa do processo de obtenção de celulose é conhecido como polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos físicos, químicos, biológicos ou por combinação destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (BRASILEIRO, COLODETTE e PILÓ-VELOSO, 2001).

A polpação de celulose é realizada através do processo conhecido como *Kraft*, no qual a matéria prima é aquecida em solução de hidróxido de sódio em temperaturas de 160 °C. Nesse processo, grande parte da lignina é removida através da clivagem de suas cadeias em fragmentos menores e solúveis em meios aquosos e alcalino. Após o processo de polpação, ocorre o processo de branqueamento, uma vez que a celulose apresenta coloração escura, devido ao processo de polpação. No branqueamento de polpas de celulose, podem ser utilizados reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas até que a celulose alcance a brancura desejada (BAPTISTA, ROBERT e DUARTE, 2008). Após o isolamento da celulose, esta pode ser utilizadas em diferentes áreas como na indústria papelreira, têxteis e de embalagens (BHAT et al., 2018).

3.2 Nanocelulose

Nanocelulose é a fibra natural que pode ser extraída da celulose que apresenta, em geral, pelo menos uma de suas dimensões inferior à 100 nm. A nanocelulose é biodegradável, apresenta baixa densidade (cerca de 1,6 g / cm³) e excelente propriedades de resistência, como alta rigidez e alta resistência à tração. Além disso, a nanocelulose é transparente e apresenta em seus grupos hidroxila, superfície reativa, que pode ser funcionalizada com várias propriedades de superfície (DUFRESNE, 2013; 2012; MOON et al., 2011). Na Figura 4 está apresentado um esquema geral para ilustrar a obtenção de nanocelulose.

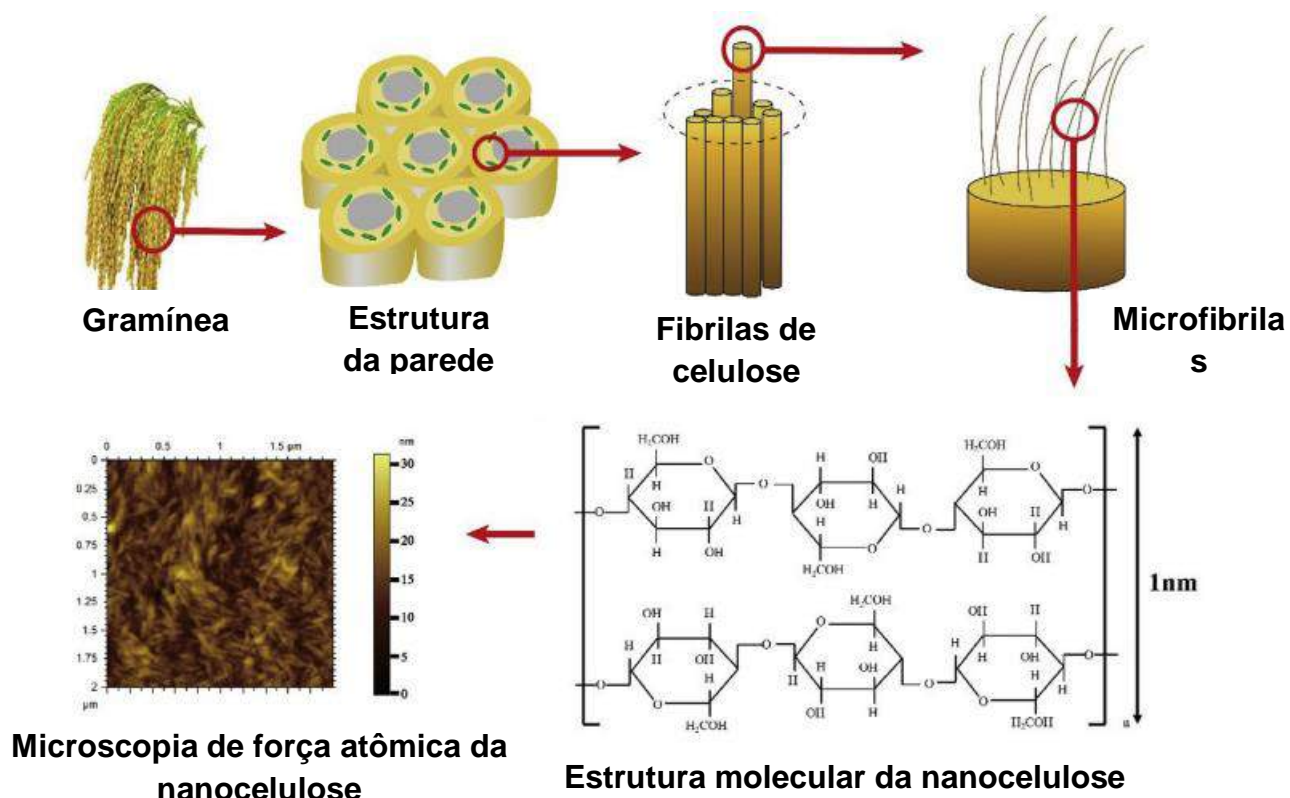


Figura 4. Esquema da extração CNC a partir de fibras vegetais. Fonte: adaptado de UMMARTYOTIN e MANUSPIYA, 2015.

3.2.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é o método mais adotado para isolamento de nanocelulose. A região amorfa das fibrilas de celulose pode ser facilmente hidrolisada por ácidos fortes como o ácido sulfúrico através da esterificação de grupos hidroxila por íons sulfato. O ácido mais utilizado nesse tipo de hidrólise é o ácido sulfúrico, embora vários outros ácidos possam ser utilizados como o ácido fórmico, ácido acético, ácido fosfórico e óxido de cloro (XIE et al., 2018). A reação de hidrólise ácida depende de três fatores principais: tempo de reação, temperatura e concentração de ácido que influenciam as propriedades da nanocelulose obtida. Após a hidrólise ácida, é realizado o procedimento de lavagem, o qual é normalmente realizado utilizando água fria seguida por centrifugação ou utilizando hidróxido de sódio até que o pH neutro seja atingido (SHARMA et al., 2019).

A nanocelulose pode ser dividida em três tipos principais: celulose nanocristalina, celulose nanofibrilada e nanocelulose bacteriana. Embora todos os tipos sejam semelhantes em composição química, eles são diferentes em

morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade e algumas propriedades devido à diferença de fontes e métodos de extração (LAVOINE, DESLOGES E DUFRESNE, 2012).

3.2.2 Celulose nanocristalina

A celulose nanocristalina, também conhecida como nanocristais de celulose ou celulose *nanowhiskers*, é normalmente extraída a partir de fibrilas de celulose por hidrólise ácida e possui alta resistência. Tem a forma de bastão curto ou bigode com 2–20 nm de diâmetro e 100–500 nm de comprimento (DUFRESNE, 2013; 2012). A obtenção de celulose nanocristalina através da hidrólise ácida está esquematizada na Figura 5.

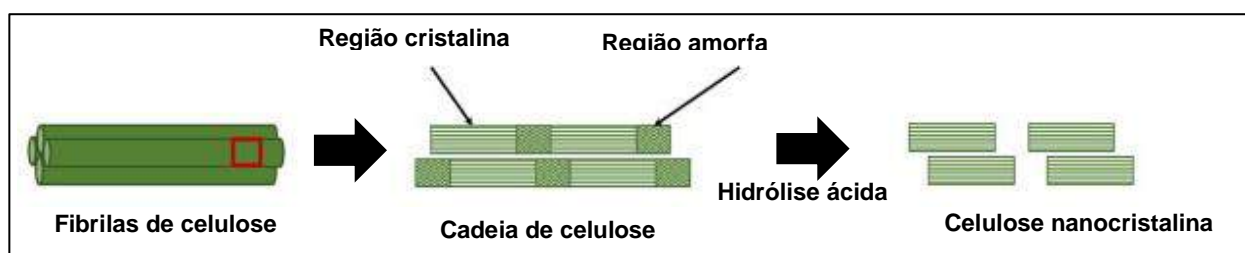


Figura 5. Esquema de obtenção de celulose nanocristalina através da hidrólise ácida. Adaptado de PHANTHONG et al., 2018.

As partes amorfas da celulose são hidrolisadas e removidas por ácido, enquanto as partes cristalinas ainda são mantidas. A celulose nanocristalina obtida a partir da hidrólise ácida apresenta alta cristalinidade (em torno de 54 a 88%) com formato de haste curta (DUFRESNE, 2012; MOON et al., 2011).

3.2.3 Celulose nanofibrilada

A celulose nanofibrilada, também conhecida como microfibrila de celulose, celulose microfibrilada, nanofibra de celulose, nanofibrila de celulose ou celulose nanofibrilar, é a nanocelulose longa, flexível e emaranhada que pode ser extraída das fibrilas de celulose por métodos mecânicos. Possui formas de fibrilas longas com 1–100 nm de diâmetro e 500–2000 nm de comprimento (ABITBOL et al., 2016). Além disso, contém 100% da composição química da celulose com as regiões cristalina e amorfa. A Figura 6 mostra o

esquema da celulose nanofibrilada que pode ser extraída das cadeias de celulose pela clivagem de fibrilas no eixo longitudinal da força que é aplicada pelo processo mecânico (NECHYPORCHUK; BELGACEM e BRAS, 2016).

Comparando-se com a celulose nanocristalina, a celulose nanofibrilada tem o comprimento mais longo, com alta relação de aspecto (comprimento para diâmetro), alta área superficial e alto número de grupos hidroxila, facilmente acessíveis para modificação da superfície (LAVOINE et al., 2012).

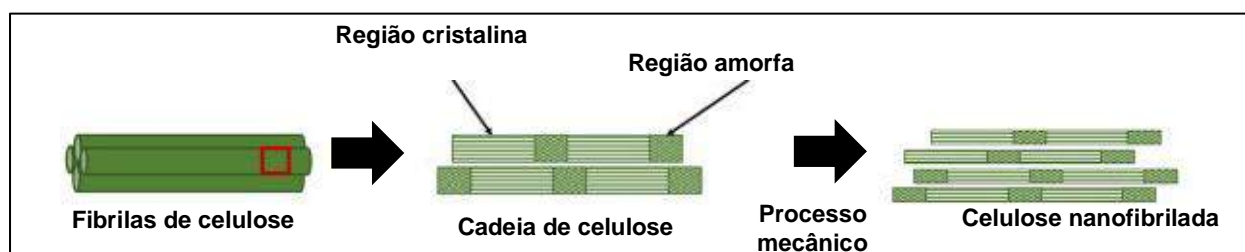


Figura 6. Esquema de obtenção de celulose nanofibrilada através de processo mecânico. Adaptado de PHANTHONG et al., 2018.

3.2.4 Nanocelulose bacteriana

A nanocelulose bacteriana é outro tipo de nanocelulose que é diferente da celulose nanocristalina e da celulose nanofibrilada. As celuloses nanocristalinas e nanofibriladas podem ser extraídas da biomassa lignocelulósica, mas a nanocelulose bacteriana é produzida a partir da acumulação de açúcares de baixo peso molecular por bactérias, principalmente pela *Gluconacetobacter xylinus* (NECHYPORCHUK et al., 2016; ABITBOL et al., 2016). A nanocelulose bacteriana está na forma pura sem outros componentes da biomassa lignocelulósica, como lignina, hemicelulose, pectina, entre outros. A nanocelulose bacteriana possui as mesmas composições químicas que a celulose nanocristalina e nanofibrilada e se apresenta na forma de fitas torcidas com diâmetros médios de 20 a 100 nm (JOZALA et al., 2016).

3.3 Aerogéis

Aerogel pode ser definido como um material sólido com densidade extremamente baixa entre 0,001 e 0,2 g / cm³, com alta porosidade (≥ 90%),

com tamanho de poro entre 2-50 nm e alta área superficial específica (200-600 m²/g), que pode ser produzido a partir da substituição do líquido contido no gel por um gás. O aerogel representa um material gerado a partir de polímeros sintéticos, naturais híbridos ou compostos inorgânicos, sendo produzidos normalmente a partir de géis seguido de uma técnica de secagem adequada, com a qual é preservada uma estrutura porosa altamente interconectada (ZAMAN et al., 2019).

Diversos compostos foram utilizados na elaboração de diferentes tipos de aerogéis, como o poliestireno e poliamida (RIGACCI e ACHARD, 2011), sílica (ANDERSON e CARROLL, 2011), óxido de alumínio (BROCK e YU, 2011), dióxido de titânio (KONG et al, 2012), dióxido de zircônio (MOHANAN, ARACHCHIGE e BROCK, 2005) e carbono (HORIKAWA; HAYASHI e MUROYAMA, 2004; WU et al., 2012). Também há relatos na literatura de trabalhos que utilizaram álcool polivinílico (PVA) na produção de aerogéis híbridos (ZHANG et al., 2019; ZHANG et al., 2017; KIM et al., 2015). O PVA caracteriza-se como um polímero não tóxico, de baixo custo, com excelentes propriedades mecânicas e com características biocompatíveis e biodegradáveis. No entanto, devido a sua super-hidrofilicidade a aplicação de aerogéis elaborados somente com PVA é limitada, principalmente quando utilizados como absorvedores de água (WANG, SÁNCHEZ-SOTO e MASPOCH, 2013; CHEN et al., 2014; VÍCTOR-ROMÁN et al., 2014). Por isso, torna-se necessário a incorporação de outros compostos que possam auxiliar na melhoria das propriedades mecânicas dos aerogéis de PVA, como por exemplo agentes de reforço como celulose e nanocelulose (BHAT et al., 2018). Esses materiais melhoram as propriedades mecânicas através do enrijecimento intrínseco da rede polimérica (DUFRESNE, 2017).

A elaboração de aerogéis reforçados com matérias celulósicas compreende uma série de etapas nas quais o estágio mais crítico e determinante é a geração de uma estrutura porosa tridimensional. Aerogéis reforçados com celulose e/ou nanocelulose são fabricados por meio de um complexo processo de gelificação (LIEBNER et al., 2007). O termo "gelificação" é comumente descrito como a formação de uma rede polimérica interconectada ou descrito como a "solidificação" de soluções poliméricas pela interação

intermolecular (ligação de hidrogênio, interações hidrofóbicas) (HU et al., 2018).

A gelificação de uma solução celulósica se comporta de forma diferenciada quando comparada à gelificação de outros polissacarídeos, por exemplo, pectina, carragenina ou alginato que requerem apenas a inserção de íons metálicos ou alteração do pH da solução ou de pastas aquosas de amido que gelificam por retrogradação (ZAMAN et al., 2019). A estrutura final e a cinética de gelificação dos géis dependem principalmente da natureza das ligações cruzadas criadas nas cadeias poliméricas. Podem ser encontrados dois tipos de ligações cruzadas: ligações químicas e ligações físicas. As ligações cruzadas químicas são baseadas em ligações covalentes ou funcionalização multivalente, produzindo estrutura estabilizada, inchaço adequado e alta rigidez nos géis celulósicos (ZHAO et al., 2018). No entanto, para isso se faz necessário a utilização de reticulantes químicos, o que do ponto de vista da aplicação na biomedicina e na área de alimentos não é desejável. Por outro lado, as ligações cruzadas físicas, consistem em forças mais fracas como as forças de van der Waals, associações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, formando emaranhados físicos que auxiliam na formação das redes poliméricas dos aerogéis (ZAMAN et al., 2019).

Ainda sobre o processo de obtenção dos aerogéis, a secagem, pode ser realizada através do processo de liofilização. A liofilização é uma técnica excelente para a retirada de solvente visando a obtenção de aerogéis, pois de acordo com Zaman et al. (2019), aerogéis secos por meio da técnica de liofilização apresentam alta porosidade, alta área superficial específica e baixa densidade. Nesse processo, a geração da interface líquido/vapor é evitada pelo princípio de sublimação do gelo. O processo consiste de três etapas: i) diminuição da temperatura em um ambiente específico; ii) uso de vácuo e; iii) sublimação controlada seguindo condições isobáricas (LAVOINE e BERGSTRÖM, 2017).

Devido às características adquiridas, o aerogel, pode ser utilizado em diversos setores da indústria como na área médica, de construção, de tratamentos de águas residuais, farmacêutica e alimentícia (REN et al., 2018; LIU et al., 2016; HAN et al., 2015; BI et al., 2013). Na literatura são encontrados trabalhos que elaboraram aerogéis de PVA reforçados com celulose e

nanocelulose e reticulados através de ligações físicas utilizando ciclos de congelamento e descongelamento. Estes aerogéis mostraram propriedades mecânicas razoáveis, estrutura porosa e compósitos biocompatíveis (BHAT et al., 2018). No estudo de Millon e Wan (2006), os aerogéis elaborados com PVA e nanocelulose, tiveram suas propriedades mecânicas manipuladas e exibiram propriedades mecânicas (elasticidade e resistência a tração) equivalentes às dos tecidos cardiovasculares, como aorta e válvulas cardíacas (MILLON e WAN, 2006).

Além disso, os aerogéis vêm sendo utilizados como sistemas de liberação prolongada e controlada de compostos bioativos. Devido a biocompatibilidade, a alta área superficial, a porosidade e a facilidade de preparo, tornam, os aerogéis híbridos um sistema transportador eficiente para carregar muitos compostos hidrofílicos e hidrofóbicos (SOORBAGHI et al., 2019). Também encontram-se na literatura trabalhos no quais foram produzidos aerogéis a base de celulose e nanocelulose para a absorção de água e liberação de compostos bioativos, visando a aplicação em embalagens ativas (OLIVEIRA et al., 2019a; 2019b; FONTES-CANDIA et al., 2019). Nestes estudos foram relatados que os aerogéis a base de celulose e/ou nanocelulose são potenciais matrizes para a liberação controlada de compostos bioativos em sistemas alimentares e que podem ser de interesse para o desenvolvimento de estruturas de embalagens bioativas.

3.4 Algas marinhas

O termo “algas” encontra-se diretamente relacionado com um grupo de organismos que apresentam poucas características em comum, a não ser o fato de serem predominantemente aquáticos, fotossintetizantes e de apresentarem em sua constituição “clorofila a”. Em muitos ecossistemas aquáticos, as algas atuam como produtores primários na cadeia alimentar, uma vez que sintetizam o material orgânico e o oxigênio necessário para o metabolismo dos organismos consumidores. Em relação à morfologia, as algas são consideradas como organismos unicelulares, coloniais e filamentosos (FERREIRA et al., 2015).

Nos últimos anos, vários compostos isolados a partir de algas têm atraído muita atenção em aplicações nutraceuticas, funcionais, cosmeceuticas e farmaceuticas (WIJESINGHE e JEON, 2011; GUPTA e ABU-GHANNAM, 2011). Dentre esses compostos, se destaca os polissacarídeos sulfurados que incluem um grupo complexo de macromoléculas com várias atividades biológicas como: antioxidante (SOUZA et al., 2012; ZHANG et al., 2012; BARAHONA et al., 2011), anticoagulante (CIANCIA, QUINTAN e CEREZO, 2010), anticâncer (BOOPATHY e KATHIRESAN, 2010), antiviral (WIJESKARA, PANGESTUTI e KIM, 2011), antialérgico e anti-inflamatório (VO, NGO e KIM, 2012). Os polissacarídeos sulfurados são comumente encontrados em três grupos principais de algas marinhas, como nas algas marrons (*Phaeophyta*), algas verdes (*Chlorophyta*) e algas vermelhas (*Rhodophyta*). Os principais polissacarídeos sulfurados de algas vermelhas são galactanos comercialmente conhecidos como ágar (NGO e KIM, 2013) e dentre as diferentes espécies de algas vermelhas, disponíveis para extração de ágar, a *Gelidium sesquipedale* é a mais amplamente utilizada na Espanha e Marrocos (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2019).

Quimicamente, o ágar é considerado um polissacarídeo complexo, constituído por dois polissacarídeos, a agaropectina e a agarose. A agarose é a fração gelificante do ágar e consiste em unidades repetidas (agarobiose) de grupos β -D-galactopiranosil alternados e de grupos 3,6-anidro- α -L-galactopiranosil alternados. A agaropectina possui uma estrutura semelhante, mas contém 5-10% de ésteres de sulfato e outros resíduos, como grupos metoxila e ácido pirúvico, além de cadeias polissacarídicas nas quais as unidades 3,6-anidro- α -L-galactose são parcial ou completamente substituídas por unidades de 6-sulfato α -L-galactose (VENUGOPAL, 2016; SOUSA et al., 2012). O ágar é, portanto, uma substância coloidal, porosa, muito transparente, solúvel em água quente, insolúvel em água fria e apresenta uma grande capacidade para absorver água. (ARVIZU-HIGUER, et al., 2007).

O processo de extração de ágar é relativamente simples, o qual inicia-se com a lavagem da alga para remover corpos estranhos, sendo depois imersa em água sob aquecimento. O ágar dissolve-se na água e a mistura resultante é filtrada para remover ainda alguns resíduos que eventualmente ainda existam. O filtrado, ainda quente, é arrefecido formando um gel que, em geral, contém

cerca de 1% de ágar. Este gel é partido em pedaços e, por vezes, lavado para remover os sais solúveis e também, se necessário, pode branqueado. Após este tratamento, a água é removida por secagem. O produto é então moído e homogeneizado até um tamanho de partícula adequado, sendo utilizado em diversas aplicações industriais (FERREIRA et al., 2015).

O ágar é amplamente utilizado na área da indústria alimentícia (principalmente como modificador de textura e espessante) e na área da microbiologia. No entanto, conforme comentado anteriormente, aplicações alternativas como o desenvolvimento de filmes biodegradáveis (ATEF, REZAEI e BEHROOZ, 2014; GUERRERO et al., 2014; KANMANI e RHIM, 2014), nanofibras biopoliméricas híbridas (SOUSA et al., 2015), estruturas de encapsulamento (ALEHOSSEINI et al., 2018) ou componentes com funcionalidades bioativas (como propriedades antioxidantes e antitumorais) (CHEN et al., 2005) estão sendo exploradas.

Recentes pesquisas apresentaram outras alternativas, além da extração de ágar, para utilização de algas marinhas. Preocupados com o acúmulo e poluição visual que as algas vermelhas possam causar nas praias, pesquisadores exploraram a extração de celulose e isolamento de nanocelulose a partir dessa matéria prima. No estudo de Benito-González, López-Rubio e Martínez-Sanz (2018) foram obtidas celulose e nanocelulose a partir de algas vermelhas da espécie *Posidonia oceanica* para aplicação como agentes de reforço em filmes biodegradáveis de amido. Os autores observaram um aumento na cristalinidade e resistência térmica dos filmes, sendo propriedades importantes para produção de embalagens biodegradáveis. Tarchoun, Trache e Klapötke (2019), que também obtiveram celulose e nanocelulose a partir de algas *Posidonia oceânica*, concluíram que este material possui potencial para ser usado em várias aplicações, incluindo a substituição da celulose comercial. Sebeia et al. (2019) extraíram e caracterizaram celulose a partir de algas da espécie *Aegagropila linnaei* para aplicação na bio-sorção de corantes catiônicos e aniônicos da água. Os autores concluíram que o material celulósico extraído podem ser considerado como ótimos bio-sorventes de corantes de águas contaminadas.

3.5 Erva-mate

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hill) é uma planta subtropical, comumente encontrada na América do Sul, especialmente em países como Paraguai, Argentina e Brasil sendo consumida nessas regiões através de uma bebida conhecida popularmente no Brasil como "chimarrão" (extrato de folhas secas imersas em água quente) (ARRIETA et al., 2018; DELADINO et al., 2013).

As propriedades biológicas e funcionais da erva-mate como a propriedade antioxidante, diurética e anti-inflamatória, são frequentemente associadas a compostos do metabolismo secundário. Sabe-se que a erva-mate é rica em ácidos fenólicos, como os ácidos cafeico e clorogênico e seus derivados (CORREA et al., 2017; SOUZA et al., 2015). Outros compostos frequentemente encontrados nos extratos são: ácidos gálico, ácido ferúlico, rutina, metilxantinas (cafeína e teobromina), saponinas e taninos, os quais também estão fortemente associados às propriedades antioxidantes da erva-mate (BRACESCO et al., 2011; MURAKAMI et al., 2013).

Apesar de seus efeitos benéficos, os antioxidantes naturais geralmente são facilmente oxidados e sensíveis ao calor e à luz, o que limita sua aplicação na indústria de alimentos (CHAO et al. 2011; LOZANO-VAZQUEZ et al., 2015). Além disso, alguns desses compostos apresentam outras limitações, como sabor desagradável, falta de disponibilidade e alta suscetibilidade às condições de armazenamento e processamento (NEDOVIC et al., 2011; POSHADRI e KUNA, 2010; WILSON e SHAH, 2007). Em muitos casos, a incorporação desses compostos em matrizes poliméricas pode superar esses desafios, pois assim, pode ser possível permitir a liberação controlada e direcionada (mantendo a funcionalidade do componente bioativo), preservar a estabilidade dos compostos bioativos durante o processamento e o armazenamento e auxiliar na diminuição dos processos de degradação (por exemplo, oxidação ou hidrólise) dos alimentos no qual está em contato (AGNIHOTRI et al., 2012; DUBEY et al., 2009).

Na literatura são encontrados trabalhos no quais foi incorporado extrato de erva-mate em diferentes matrizes poliméricas visando a aplicação na área de alimentos. Córdoba, Deladino e Martino (2013) e Córdoba et al. (2017)

obtiveram o extrato de erva-mate rico em polifenóis e encapsularam em hidrogeis de alginato de cálcio e amido. Em ambos os trabalhos, o objetivo foi estudar a liberação do extrato a partir da matriz, no entanto parâmetros como a capacidade de carregamento das matrizes foram alterados nos diferentes trabalhos. Deladino et al. (2008) obtiveram extrato de erva-mate rico em polifenóis e encapsularam em hidrogeis de quitosana e alginato.

Além dos extratos, a erva-mate também vem sendo estudada quanto a obtenção de materiais celulósicos. Hansen et al. (2019) utilizaram a celulose extraída a partir de resíduos de erva mate como agente de reforço em filmes biodegradáveis. Os autores relataram aumento no módulo de elasticidade e aumento da estabilidade térmica dos filmes, o que foi visto com um resultado positivo, uma vez que os filmes foram elaborados para aplicação em embalagens de alimentos. No estudo de Junior et al. (2019), foram estudadas diferentes metodologias para obtenção de nanocelulose a partir de resíduos de erva-mate. Neste estudo, os autores relataram que a nanocelulose obtida por hidrólise ácida, apresentou aumento de 35% na cristalinidade em relação a sua matéria-prima original, mostrando a potencialidade desses materiais em diversas aplicações.

CAPITULO 1 – DESENVOLVIMENTO DE AEROGÉIS BIOATIVOS PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS ATRAVÉS DA VALORIZAÇÃO DE ALGAS *GELIDIUM SESQUIPEDALE*

Os resultados desse estudo foram publicados no periódico *Food Hydrocolloids*

doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.047

1 Introdução

Os mercados extremamente exigentes dos países desenvolvidos estão constantemente impondo novos desafios ao setor da indústria de alimentos. Atualmente, muitos esforços estão sendo realizados para o desenvolvimento de métodos aprimorados para produzir e distribuir alimentos seguros, estáveis e que conservem, na maior extensão possível as propriedades sensoriais dos alimentos. Assim, as embalagens de alimentos são componentes essenciais, pois servem não apenas como simples recipientes de armazenamento, mas também devem fornecer proteção física e de barreira, garantindo a qualidade e a segurança dos alimentos. Além disso, as tendências atuais da indústria de embalagens para alimentos incluem o desenvolvimento de embalagens ativas ou inteligentes para prolongar a vida útil do produto e monitorar seus parâmetros relacionados à qualidade. Em resposta a isso, novas abordagens para a produção de materiais funcionais de embalagem de alimentos, como a liberação controlada de compostos bioativos estão sendo extensivamente investigadas.

Nesse contexto, a incorporação de extratos naturais ricos em compostos fenólicos nas embalagens de alimentos é particularmente interessante, pois apresentam propriedades funcionais que podem ajudar a retardar os processos de deterioração microbiana e oxidativa dos alimentos (DAGLIA, 2012; LU e FOO, 2000, 2001). Em particular, os extratos obtidos de algas vermelhas, ricas em polifenóis e polissacarídeos sulfatados, são materiais promissores (GÓMEZ-ORDÓÑEZ, JIMÉNEZ-ESCRIG e RUPÉREZ, 2014; GUPTA e ABU-GHANNAM, 2011; JIMÉNEZ-ESCRIG, GÓMEZ-ORDÓÑEZ, e RUPÉREZ, 2012; YASANTHA, et al., 2003). No entanto, sua aplicação em produtos alimentícios é limitada devido à sensibilidade de seus componentes bioativos a

diversos fatores, como temperatura, pH, oxigênio, exposição à luz e enzimas (LU, LI e JIANG, 2011). Nesse sentido, a incorporação de extratos bioativos em matrizes poliméricas é uma estratégia eficiente para preservar suas atividades biológicas e funcionais, protegendo e ao mesmo tempo, liberando para o alimento em condições específicas.

Devido às suas grandes áreas de superfície interna e altas relações superfície/volume, materiais porosos, como aerogéis, podem ser adequados para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada. Um aerogel é uma rede de polímeros que é expandida em todo o seu volume por um gás e é formada pela remoção de agentes intumescentes de um gel sem redução substancial de volume ou compactação de rede (LEVENTIS et al., 2010). Esses materiais são preparados convencionalmente a partir de compostos inorgânicos, como sílica (DEMILECAMPS et al., 2015; FENG et al., 2016; WONG et al., 2015); no entanto, as tendências atuais estão impulsionando a utilização de materiais renováveis como biomassas. Os polissacarídeos são materiais adequados para o desenvolvimento de aerogéis de base biológica (ZHAI et al., 2016; NISSILA et al., 2018; JIMÉNEZ-SAELICES et al., 2018; 2017; WANG et al., 2016).

O interesse nos aerogéis à base de polissacarídeos, consiste em sua alta capacidade de absorção de água, renovabilidade e baixo custo (MALLEPALLY et al., 2013; SALAM et al., 2011). Em particular, os materiais celulósicos demonstraram ser ótimos para o desenvolvimento de aerogéis com excelentes propriedades mecânicas (GNANASEELAN et al., 2018; HENSCHEN et al., 2016; WANG et al., 2016; LIN et al., 2014). Embora esses aerogéis apresentem propriedades promissoras, eles são tipicamente obtidos por meio de um método complexo de síntese que envolve várias etapas: uma primeira etapa na qual a celulose é dissolvida em solventes orgânicos, seguida de gelificação, regeneração da celulose, troca de solventes e uma etapa final de secagem, como liofilização ou secagem supercrítica (GENG, 2018; GAVILLON e BUDTOVA, 2008; INNERLOHINGER, WEBER e KRAFT, 2006). Devido a complexidade e do alto custo do processo de produção, o uso de solventes orgânicos torna esses materiais não adequados para aplicações de grau alimentício. Como alternativa, os aerogéis podem ser produzidos por um método de reticulação física, a qual é muito mais simples, usando álcool

polivinílico (PVA) como matriz. Esse método evita o uso de reticulantes químicos e tóxicos, tornando-se adequado para aplicações biomédicas e relacionadas a alimentos (CHANG e ZANG, 2011). Por outro lado, o PVA é um polímero sintético e seria desejável substituí-lo, pelo menos parcialmente, por biopolímeros renováveis, como a celulose.

A celulose é tipicamente extraída da biomassa terrestre, como culturas terrestres e resíduos agroindustriais (OLIVEIRA et al., 2017; HALAL et al., 2015). No entanto, o uso de biomassa aquática, como algas e plantas aquáticas, disponível em grandes quantidades e que não concorre com aplicações relacionadas a alimentos, é uma alternativa interessante. A celulose pode ser submetida a condições de hidrólise controlada, resultando na digestão dos domínios amorfos, produzindo assim a nanocelulose (MARTÍNEZ-SANZ, LOPEZ-RUBIO e LAGARON, 2011), que é um material altamente cristalino, com grande área superficial específica, alto aspecto razão, boas propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica (NADUPARAMBATH et al., 2018).

Neste trabalho, propomos estudar o efeito do uso de celulose e nanocelulose para substituir parcialmente a matriz de PVA em aerogéis. A matéria-prima proposta para extrair essas frações celulósicas foi a alga vermelha *Gelidium sesquipedale*, rica em carboidratos, principalmente celulose e ágar (JEONG et al., 2012; YOON et al., 2010). Esta espécie de alga marinha é utilizada industrialmente para extração de ágar por meio de um processo relativamente complexo que envolve o uso de pré-tratamentos alcalinos, tratamentos de alta temperatura e alta pressão, processos de filtração a altas temperaturas e vários ciclos de congelamento e descongelamento (ARMISEN e GALATAS 1987). Como alternativa, um estudo recente relatou a aplicação de um protocolo de extração muito mais simples e rápido, com base na aplicação de um tratamento combinado de água quente e sonicação (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018). O ágar-ágar extraído por esse método contém compostos bioativos como polifenóis (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018), conhecidos por apresentar atividade antioxidante, além de propriedades antifúngicas e antivirais (BASU e LUCAS, 2007; KHAN e MUKHTAR 2007). Portanto, uma valorização completa da alga marinha pode ser realizada para extrair extratos bioativos (extratos à base de ágar) e agentes de reforço à base de biomassa (celulose e nanocelulose).

O presente estudo relata o desenvolvimento e a caracterização de aerogéis híbridos de PVA reforçados com celulose e nanocelulose extraídos da alga *Gelidium sesquipedale*. A adequação desses aerogéis a serem usados como matrizes para a liberação de um extrato à base de ágar bioativo, obtido da mesma alga marinha, em produtos alimentícios hidrofílicos e hidrofóbicos foi investigada e o efeito da incorporação de celulose e nanocelulose nos aerogéis foi avaliado. Os resultados apresentados neste trabalho fornecerão base para a produção e otimização adicional de aerogéis bioativos de base biológica cujos componentes são produzidos por uma valorização completa da biomassa aquática.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

As algas *Gelidium sesquipedale* e o ágar comercial PRONAGAR foram gentilmente doados por Hispanagar (Burgos, Espanha). O álcool polivinílico (PVA) foi adquirido da empresa Plásticos Hidrosolubles (Valência, Espanha). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Produção do extrato à base de ágar (EBA)

A produção do extrato à base de ágar (EBA) a partir de algas *Gelidium sesquipedale* foi realizada aplicando o método otimizado combinando calor e sonicação, com algumas pequenas modificações. Resumidamente, as algas secas foram moídas em pó e a quantidade necessária de água foi adicionada para ter uma proporção final de 1:10 (p/v) algas:água. O material foi então aquecido até 90 °C e mantido nessa temperatura por 30 min e em contato com uma sonda ultra-sônica UP-400S (Hielcher GmbH, Alemanha) na potência máxima de 400W e em frequência constante de 24 kHz. Posteriormente, o material foi centrifugado a 12500 rpm por 20 min a 15 °C, gerando três fases diferentes: (i) o sobrenadante, que foi descartado, (ii) uma camada gelatinosa de material à base de ágar precipitado que foi removido manualmente com o auxílio de uma espátula e (iii) uma camada densa de precipitado semelhante a fibra. A fração de ágar foi separada e liofilizada para posterior caracterização.

O rendimento de extração do EBA foi calculado gravimetricamente através da Equação 1.

$$\text{Rendimento da extração (\%)} = \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde P_{final} refere-se ao peso seco do extrato à base de ágar e P_{inicial} refere-se ao peso inicial das algas *Gelidium sesquipedale* secas.

2.3 Caracterização do extrato à base de ágar

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu, com algumas modificações (SINGLETON, ORTHOFER E LAMUELA-RAVENTÓS, 1999) e o teor total de polissacarídeos foi determinado de acordo com o método do ácido fenol sulfúrico sugerido por Dubois et al., 1956. A atividade antioxidante foi medida pelo método de atividade de eliminação de cátions do radical ABTS⁺ (RE et al., 1999).

2.4 Produção de celulose e nanocelulose

A extração de celulose das algas *Gelidium sesquipedale* foi realizada aplicando-se um protocolo previamente utilizado em outros estudos (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2015; BENITO-GONZÁLEZ, MARTÍNEZ-SANZ e LOPEZ-RUBIO, 2018). Na primeira etapa de purificação, 10 g de algas secas foram lavadas com 800 mL de tolueno/etanol 2:1 (v/v) durante 24 h. O material resultante foi seco em estufa a 60 °C, até reduzir o nível de umidade para 10%, obtendo assim a primeira fração, designada como F1. O segundo passo consistiu em um tratamento branqueador para a remoção da lignina. Para isso, 10 g de F1 moída foram tratados com 700 mL de solução de NaClO₂ a 1,4% (pH = 3-4) a 90 °C por 5 h. Depois disso, a reação foi parada usando um banho de gelo e o material foi lavado com água destilada e centrifugado (3 vezes) a 12500 rpm e 15 °C por 20 min. O precipitado foi separado e lavado com água destilada e filtrado repetidamente até a neutralidade (pH = 7) ser alcançada, obtendo-se a fração nomeada como F2. O terceiro passo consistiu na remoção das hemiceluloses remanescentes lavando com 400 mL de solução de KOH a

5% por 24 h em temperatura ambiente, seguidas por mais 2 h a 90 °C. O material foi novamente centrifugado (2 vezes) a 12500 rpm e 15 °C por 20 min, com subsequente lavagem com água destilada até o material atingir a neutralidade (pH = 7). A celulose extraída semelhante a gel, em seu estado parcialmente hidratado, foi armazenada na geladeira até o uso.

Além disso, uma fração da celulose extraída foi utilizada para a produção de nanocelulose por meio de um protocolo de hidrólise ácida adaptado de Martínez-Sanz et al. (2011). Uma quantidade de 2,7 g de celulose (peso seco) foi dispersa em 161 mL de solução de ácido sulfúrico a 30% e mantida a 50 °C com agitação por 24 h. Subsequentemente, a amostra foi centrifugada (4 vezes) a 12500 rpm e 15 °C por 20 min e o precipitado semelhante a gel foi coletado. O material foi então neutralizado com hidróxido de sódio (1M) e centrifugado novamente a 12500 rpm e 15 °C por 20 min. A nanocelulose obtida foi armazenada na geladeira até o uso.

2.5 Elaboração do aerogéis

Os aerogéis de PVA puro e PVA/celulose ou PVA/celulose/nanocelulose foram preparados seguindo metodologia descrita em estudo anterior (OLIVEIRA et al., 2017), de acordo com as formulações listadas na Tabela 1. Dispersões aquosas de PVA (11% ou 21%, p/v) foram preparadas e, quando necessário, misturados com dispersões aquosas de celulose a 7% (p/v) para obter uma proporção final de volume de PVA: celulose de 3: 1. As formulações selecionadas também foram preparadas substituindo parcialmente o peso total de celulose por 1% p/p ou 3% p/p de nanocelulose. Quando a nanocelulose foi adicionada às formulações, a quantidade necessária de material semelhante a gel foi dispersa em água juntamente com celulose e depois misturada com PVA. Para a preparação dos aerogéis bioativos, o EBA foi disperso juntamente com as dispersões de PVA, PVA/celulose ou PVA/celulose/nanocelulose, para atingir uma concentração final de 3 mg de extrato/g de amostra.

As dispersões obtidas foram mantidas em um recipiente fechado sob agitação a 90 °C por 1 h. Após, 4 g da mistura foram colocadas em uma placa de Petri (2,4 cm de diâmetro). Posteriormente, foi realizada uma reticulação física, que consistia em 5 ciclos sucessivos de congelamento (-20 °C) e

descongelamento (temperatura ambiente, 20 °C), seguidos por uma etapa final de liofilização (OLIVEIRA et al., 2017).

Tabela 1. Formulações dos aerogéis produzidos com álcool polivinílico (PVA), celulose, nanocelulose e extrato a base de ágar.

Código das amostras	PVA (% p/p)	Celulose (% p/p)	Nanocelulose (% p/p)	Extrato a base de ágar (EBA) (% p/p)
PVA 11%	100,0	0	0	0
PVA 21%	100,0	0	0	0
PVA 11% + Cel	82,5	17,5	0	0
PVA 21% + Cel	90,0	10,0	0	0
PVA 11% + Cel/Nano_1	82,5	17,3	0,2	0
PVA 11% + Cel/Nano_3	82,5	17,0	0,5	0
Aerogel bioativo				
PVA_11%+EBA	99,7	0	0	0,3
PVA 11% + Cel + EBA	82,3	17,4	0	0,3
PVA 11% + Cel/Nano_3 + EBA	82,3	16,9	0,5	0,3

Todas as concentrações são expressas em porcentagem de peso em relação ao peso total do aerogel. PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: Nanocelulose; EBA: extrato a base de ágar.

2.6 Espectroscopia de transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR foram realizadas no modo de refletância total atenuada (ATR) usando um equipamento Thermo Nicolet Nexus (GMI, EUA). As amostras foram colocadas no cristal ATR para análise em temperatura ambiente (22 ± 2 °C) e as varreduras foram coletadas com resolução de 4 cm^{-1} na faixa espectral de $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ e com 32 varreduras.

2.7 Difração de raio-X (DR-X)

As medidas de DRX das diferentes frações extraídas da *Gelidium sesquipedale*, bem como dos aerogéis preparados, foram realizadas em um difratômetro D5005 Bruker. O instrumento é equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário. A configuração do equipamento foi $\theta - 2\theta$ e as amostras foram examinadas na faixa angular de 3° a 60° . O ajuste do pico foi realizado para as frações celulósicas extraídas usando o pacote de software

Igor (Wavemetrics, Lake Oswego, Oregon). A cristalinidade relativa (CR) foi determinada pelo método relatado por (WANG, DING e CHENG, 2007).

$$RC (\%) \frac{(Ac)}{(At)} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

onde At é a soma das áreas sob todos os picos de difração e Ac é a soma das áreas correspondentes aos três picos cristalinos da celulose I.

2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia da nanocelulose extraída foi visualizada em um microscópio JEOL 1010 TEM equipado com um sistema de aquisição de imagens digitais Bioscan (Gatan) a 80 kV. Uma gota (8 µL) de uma suspensão aquosa de nanocelulose a 0,001% em uma grade revestida de carbono (200 mesh) foi seca em temperatura ambiente. As dimensões da nanocelulose foram estimadas a partir de pelo menos 100 medições feitas em pelo menos cinco imagens TEM usando o software ImageJ.

2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos aerogéis foi visualizada em um microscópio Hitachi SEM (Hitachi S-4800) a uma tensão de aceleração de 10 kV e uma distância de trabalho de 8 a 16 mm. As amostras de aerogel foram congeladas em nitrogênio líquido e fraturadas imediatamente. Em seguida, uma fina camada de paládio-ouro foi pulverizada em sua superfície.

2.10 Capacidade de absorção de água

A absorção de vapor de água dos aerogéis foi determinada gravimetricamente. O peso de cada amostra foi medido inicial e periodicamente após ser depositado em um dessecador com umidade relativa de 100% e na temperatura de 25 °C, até atingir peso constante.

A absorção de água dos aerogéis foi avaliado de acordo com a metodologia sugerida por Demitri et al. (2013) com algumas modificações. Uma quantidade conhecida de aerogel foi imersa em 50 mL de água destilada à temperatura ambiente por 48 h. A capacidade de absorção de água (CAA) foi definida a partir da Equação 3.

$$CAA = \frac{(Pf-Pi)}{Pi} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

onde Pf é o peso final do aerogel hidratado após 48 h, e Pi é o peso inicial do aerogel seco.

2.11 Liberação *in vitro* de aerogéis bioativos

Foram realizados ensaios de liberação *in vitro* para os aerogéis bioativos incorporados com extrato à base de ágar usando dois meios diferentes: etanol a 10% e etanol a 50%, que, de acordo com o Regulamento da Comissão 10/2011 UE (10/2011 / CE), são considerados simulantes de alimentos para produtos alimentícios hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. Um método adaptado de Costamagna et al. (2017) foi usado para construir os perfis de liberação. Resumidamente, 160 mg de amostras de aerogel foram embebidas em 2 mL do meio simulantes de alimentos à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo apropriados, a concentração do EBA no meio de liberação foi estimada medindo a absorvância do sobrenadante a um comprimento de onda de 301 nm usando um espectrofotômetro NanoDrop ND1000 (Thermo Fisher Scientific, EUA). Uma curva de calibração foi construída previamente, registrando-se todo o espectro do extrato à base de ágar diluído em etanol a 10% e etanol a 50% em concentrações variando de 0,4 mg/mL a 4 mg/mL. Os dados obtidos foram utilizados para determinar a quantidade total do extrato à base de agar bioativo liberado dos aerogéis em cada momento. Três réplicas independentes de cada amostra foram analisadas.

2.12 Análise estatística

Para as medidas nas quais as réplicas foram analisadas, os dados foram representados como a média \pm desvio padrão. Letras diferentes mostram diferenças significativas tanto em tabelas quanto em gráficos ($p \leq 0,05$). A análise de variância (ANOVA) seguida de um teste de Tukey foi utilizada na comparação de mais de dois conjuntos de dados.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do extrato à base de ágar (EBA)

3.1.1 Rendimento de extração

Em particular, a combinação de calor com sonicação foi determinada como o protocolo de extração mais ideal, pois permitiu reduzir em quatro vezes o tempo de extração, preservando as propriedades do extrato à base de ágar em comparação com o tratamento com água quente. Assim, um protocolo de extração semelhante foi seguido neste trabalho, gerando um extrato à base de ágar com um rendimento de extração de $9,9\% \pm 0,8$, muito semelhante aos rendimentos relatados anteriormente (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018). Além dos parâmetros intrínsecos do processo, como tempo e temperatura de extração, pH e uso de pré-tratamentos alcalinos, observou-se que o rendimento da extração é altamente dependente das espécies de algas (ARVIZU-HIGUERA et al., 2008).

Um fator importante do protocolo de extração aplicado é que, embora permita reduzir significativamente a complexidade do processo, a quantidade de energia aplicada e o tempo necessário para a extração, o material obtido não consiste em ágar puro, mas também contém outros compostos como proteínas e polifenóis (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018). Além disso, apesar do tempo de extração reduzido, o uso de sonicação promove a extração desses outros compostos no meio aquoso.

3.1.2 Teor total de polissacarídeos e polifenóis

O teor total de polissacarídeos e polifenóis do extrato à base de ágar gerado foi de $268,8 \pm 8,8$ mg de galactose / g de extrato e $17,2 \pm 2,8$ mg de ácido gálico / g de extrato, respectivamente, que são ligeiramente diferentes dos valores relatados anteriormente para extratos gerados usando um protocolo semelhante (237 ± 23 mg de galactose / g de extrato e 47 ± 1 mg de GA / g de extrato) (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018).

Isso sugere que mesmo pequenas modificações no protocolo de extração têm um impacto significativo na composição do extrato gerado. O conteúdo total de polifenóis no EBA foi superior ao relatado anteriormente para os extratos de água de algas *Gelidium pusillum* e *Gelidium corneum* e o extrato

orgânico de algas *Geldium amansii* (ALVAREZ-GÓMEZ, KORBEE e FIGUEROA, 2016; LEE e KIM, 2015), mostrando o potencial do protocolo de extração aplicado para extrair compostos bioativos.

3.1.3 Atividade antioxidante

O extrato à base de ágar gerado neste trabalho apresentou polifenóis e sua atividade antioxidante foi determinada como $1057,6 \pm 1,5 \mu\text{mol TE} / \text{g}$ de extrato. Esse valor é significativamente maior do que o relatado anteriormente para os extratos de água de algas *Gelidium pusillum* e *Gelidium corneum* (inferiores a $4 \mu\text{mol TE} / \text{g}$ de extrato) (ALVAREZ-GÓMEZ et al., 2016) e o extrato metanólico de *Geldium amansii* ($39,4 \mu\text{mol TE/g}$ de extrato) (LEE e KIM, 2015). Foi relatado que essas espécies de algas apresentam menor conteúdo de polifenóis (cerca de 6,5, 3,5 mg e cerca de 14,1 mg de GA/g para *Gelidium pusillum*, *Gelidium corneum* e *Geldium amansii*, respectivamente (ALVAREZ-GÓMEZ et al., 2016; LEE e KIM, 2015) do que o extrato à base de ágar usado neste trabalho.

De acordo com trabalhos anteriores (FERNANDO, NAH e JEON, 2016), compostos fenólicos derivados de algas marinhas apresentam bioatividades benéficas para a saúde humana, como atividades anticâncer, antimicrobiana, anti-inflamatória e antioxidante. Esses resultados destacam o potencial desse extrato para aplicações farmacêuticas, nutracêuticas e alimentares.

3.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As diferenças de composição do EBA extraído da *Gelidium sesquipedale* também foram evidenciadas comparando seus espectros FT-IR com os de um ágar comercial (Figura 7).

Como observado na Figura 7, a alga bruta e o ágar-extraído e comercial apresentaram várias bandas características dos polissacarídeos, como a banda larga de $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$, associada aos grupos OH, a faixa de alongamento CH localizada a 2915 cm^{-1} e as bandas em $1070-1010 \text{ cm}^{-1}$, correspondem às vibrações de alongamento C-C dos anéis de piranose. As duas bandas mais características do polissacarídeo de ágar, localizadas em 930 cm^{-1} (decorrentes do resíduo 3,6-anidro-galactose) e em 890 cm^{-1} (correspondendo

à flexão do CH no carbono anomérico em resíduos de β -galactopiranosil) são visíveis nas três amostras, mas, como esperado, era muito mais intenso no ágar comercial devido à sua maior pureza em comparação com o extrato à base de ágar.

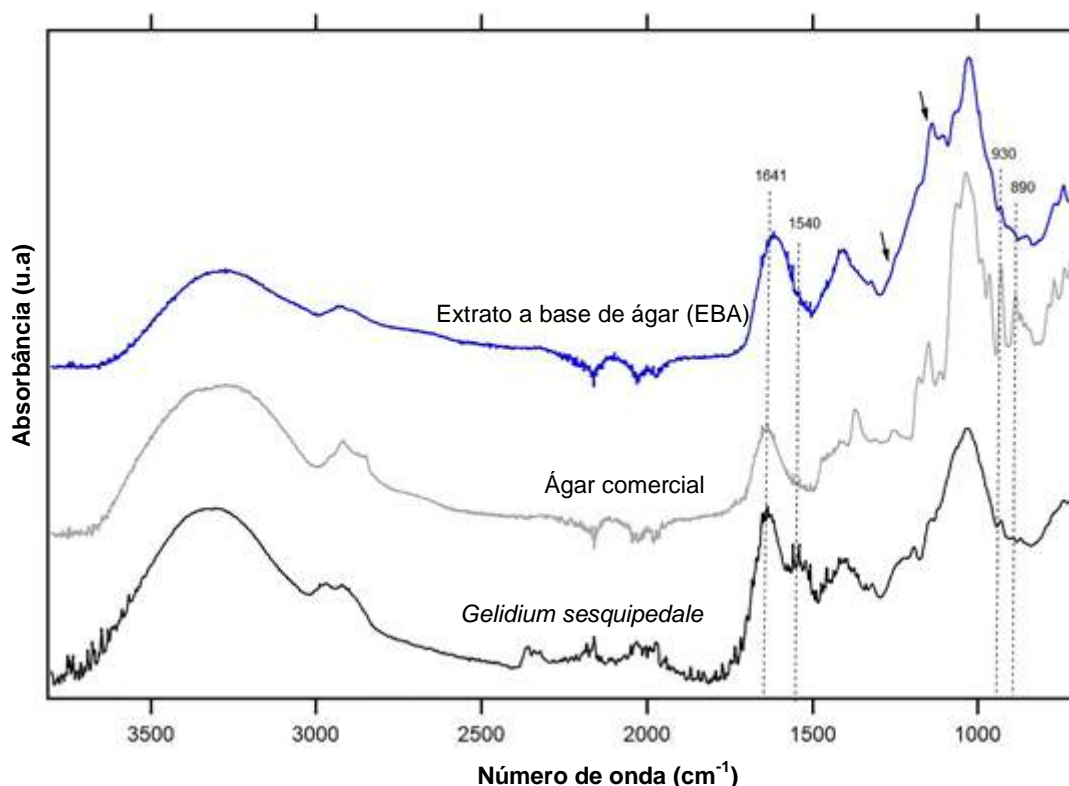


Figura 7. Espectros de ATR-FTIR das algas *Gelidium sesquipedale*, do ágar comercial e do extrato produzido à base de ágar.

A presença de grupos sulfato na estrutura do ágar também foi confirmada pelo aparecimento de duas bandas (marcadas com setas na Figura 7) que foram mais evidentes no EBA: uma banda localizada a 1260 cm^{-1} , característica de grupos do éster sulfato (GÓMEZ-ORDÓÑEZ e RUPÉREZ, 2011) e outra banda de 1150 cm^{-1} , atribuída à vibração modo de ligações éster-sulfato (GUERRERO et al., 2014). Além disso, a presença de proteínas nas algas e no EBA foi evidenciada pelo aparecimento da banda amida I, localizada em 1641 cm^{-1} , e da banda amida II, localizada em 1540 cm^{-1} . Essas duas bandas foram mascaradas em certa medida pela intensa banda correspondente à água (localizada a cerca de 1630 cm^{-1}), mas ainda eram detectáveis, principalmente no espectro da alga.

3.2 Caracterização da celulose e nanocelulose

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Um processo de extração sequencial foi aplicado para a purificação de celulose das algas *Gelidium sesquipedale*. Os espectros de FTI-R das frações geradas após cada etapa de purificação, bem como a celulose purificada e a nanocelulose geradas por hidrólise ácida são mostrados na Figura 8.

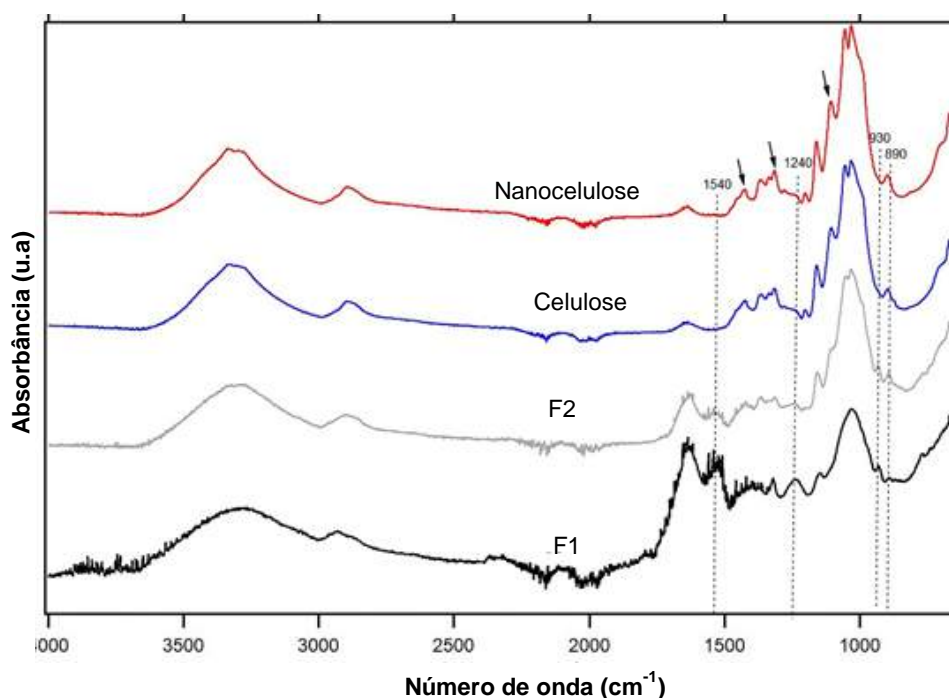


Figura 8. Espectros de ATR-FTIR das diferentes frações celulósicas extraídas das algas *Gelidium sesquipedale*. F1: fração obtida após etapa de lavagem; F2: fração obtida após etapa de branqueamento.

As intensidades das bandas características dos grupos funcionais da lignina e hemiceluloses, que estavam presentes nas algas, diminuíram gradualmente com as etapas de purificação. Por exemplo, a banda localizada em 1540 cm⁻¹, relacionada ao alongamento C=C dos hidrocarbonetos aromáticos da lignina (HASSAN et al., 2010), e a banda em 1240 cm⁻¹, principalmente associada ao modo de vibração de alongamento do oxigênio acil CO-OR nas hemiceluloses (MOHAMED et al., 2015; CHEN et al., 2016), foram mais intensas nas frações F1 e F2 (Figura 8). Além disso, as duas

bandas características da presença de ágar (localizadas em 890 cm^{-1} e 930 cm^{-1}) foram ausentes após o tratamento alcalino para remoção das hemiceluloses. A intensidade da banda localizada em 1630 cm^{-1} foi fortemente reduzida para as frações de celulose e nanocelulose, indicando uma menor quantidade de água ligada nos materiais após a remoção das hemiceluloses e lignina. Por outro lado, várias bandas relacionadas ao conteúdo cristalino de celulose I, como as localizadas em ca. 1430 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} (marcados com setas na Figura 8), tornaram-se mais visíveis na celulose e nanocelulose, confirmando assim que o protocolo de extração foi eficiente para o isolamento da celulose das algas *Gelidium sesquipedale*. Deve-se notar que a intensidade relativa dessas bandas foi ligeiramente aumentada quando se comparou a celulose com a nanocelulose, sugerindo que um aumento limitado da cristalinidade foi atingido após o tratamento com hidrólise ácida da celulose.

3.2.2 Cristalinidade relativa (CR)

Para avaliar o efeito das diferentes etapas de purificação e o tratamento final de hidrólise na estrutura cristalina das frações geradas, foi realizada a análise de DRX e os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 9.

A forma dos padrões de difração para as algas e a fração F1, com um pico amplo localizado em $19,0^\circ$ e um ombro em $13,9^\circ$, foi indicativo da presença de ágar (ATEF, REZAEI e BEHROOZ, 2014, GUERRERO et al., 2014, MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018). Por outro lado, os padrões das amostras F2, celulose e nanocelulose foram dominados pelos picos de difração da celulose cristalina I, localizados em $2\theta=15,0^\circ$, $16,6^\circ$ e $22,7^\circ$ (correspondendo aos planos cristalinos (1-10), (110) e (200), respectivamente) (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2017).

Além disso, dois picos localizados em $26,7^\circ$ e $34,7^\circ$ foram detectados no caso da nanocelulose e um pico adicional localizado em $29,5^\circ$. De todos esses picos, apenas o localizado a $26,7^\circ$ foi visível nas algas, sugerindo a presença de algumas impurezas minerais nos materiais celulósicos extraídos, que também podem ter sofrido alterações estruturais durante os diversos tratamentos de extração aplicados, levando à formação de novas estruturas cristalinas no material.

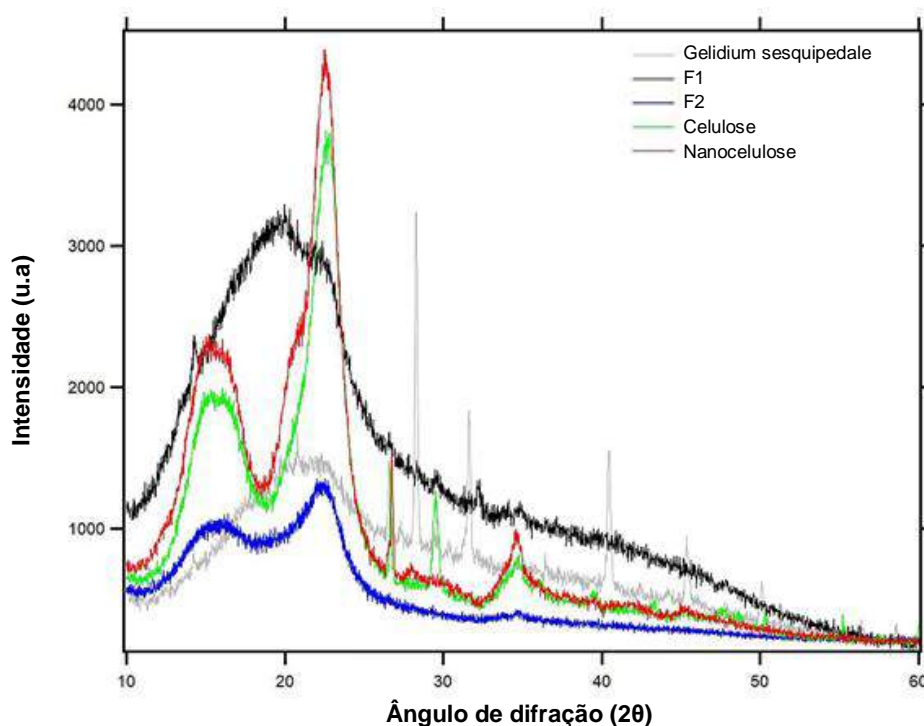


Figura 9- Padrões de DR-X da *Gelidium sesquipedale* e das frações celulósicas extraídas.

Os valores de CR estimados a partir dos padrões de DRX foram de 10,9% para as algas *Gelidium sesquipedale*, 5,9% para a fração F1, 33,1% para a fração F2, 64,5% para a celulose e 69,8% para a nanocelulose. As amostras de celulose e nanocelulose apresentaram maior CR quando comparadas às demais amostras, evidenciando a remoção de componentes amorfos como lignina e hemiceluloses (OLIVEIRA et al., 2017, ABRAHAM et al., 2011), o que, conforme sugerido anteriormente pela caracterização de FT-IR, estavam presentes nas frações menos purificadas.

O valor de CR da celulose foi muito semelhante ao relatado anteriormente para a celulose extraída de algas *Gelidium elegans* (CR ~ 63%) (CHEN et al., 2016) e superior ao da celulose extraída de plantas aquáticas, como folhas e resíduos de *Posidonia* (CR ~ 48-51%) (COLETTI, VALERIO e VISMARA, 2013, BENITO-GONZÁLEZ et al., 2018). Embora a hidrólise ácida favoreça a digestão dos domínios amorfos da celulose através da clivagem das ligações β -1,4-glicosídica, liberando os segmentos de cristal individuais, parece que, de acordo com os resultados do FT-IR, houve apenas um ligeiro aumento na cristalinidade relativa. O tratamento da hidrólise ácida aplicado neste trabalho foi utilizado anteriormente para a extração de nanocristais de celulose

bacteriana, porém essas condições podem ter sido muito severas para a celulose extraída das algas *Gelidium sesquipedale*, interrompendo os domínios amorfos e cristalinos e, portanto, não podendo aumentar acentuadamente a cristalinidade relativa do material extraído.

3.2.3 Morfologia da nanocelulose

A morfologia e as dimensões da nanocelulose obtidas após a hidrólise ácida da celulose extraída das algas *Gelidium sesquipedale* foram estimadas a partir de imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (MET). Como mostrado na Figura 10, a morfologia do material extraído foi típica de celulose nanocristalina (DUFRESNE, 2013; DASH, LI, e RAGAUSKAS, 2012), com uma largura na faixa de décimos de nanômetros e um comprimento muito maior.

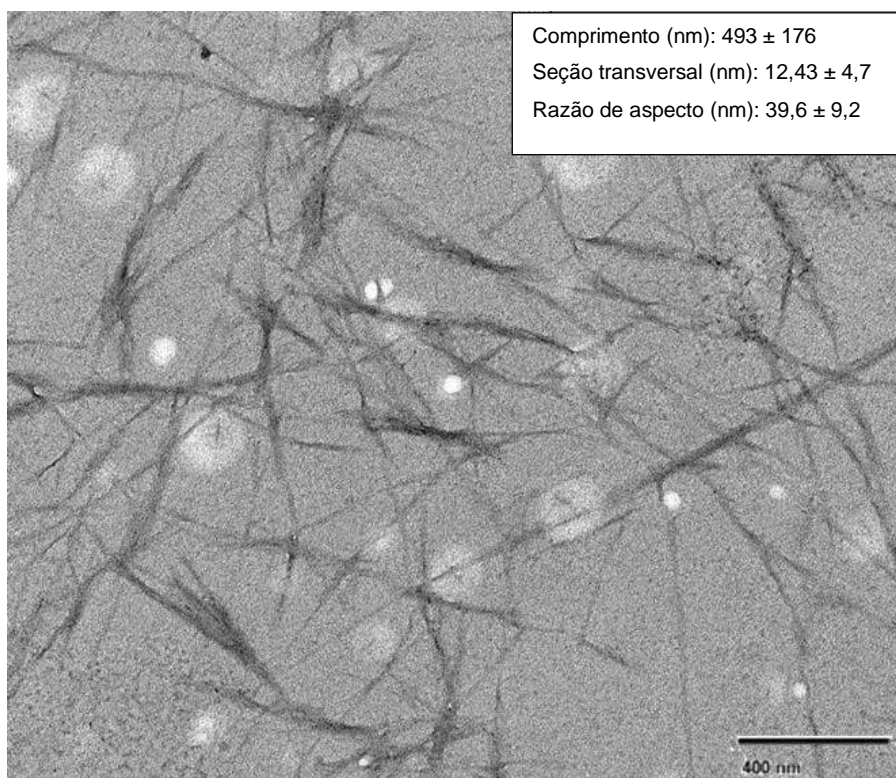


Figura 10- Micrografia de MET da nanocelulose extraída de *Gelidium sesquipedale* e as dimensões estimadas.

Os nanocristais de celulose geralmente apresentam valores de diâmetro que variam de 6 a 40 nm e comprimentos na faixa de 80 a 450 nm (HEBEISH et al., 2013). As dimensões da nanocelulose extraída neste trabalho ficaram dentro da faixa de nanoceluloses extraídas de outras fontes, como a nanocelulose bacteriana (diâmetro ~29-18 nm e comprimento ~ 467-1450 nm)

(MARTÍNEZ-SANZ et al., 2011) e nanocelulose de algodão (diâmetro entre ~6 e 40 nm e comprimento entre ~80 e 450 nm) (HEBEISH et al., 2014).

A razão de aspecto considerada como a proporção de L/D da nanocelulose é um parâmetro importante, uma vez que razões de aspecto mais altas geralmente dão origem a propriedades mecânicas e de barreira melhoradas quando incorporadas em matrizes poliméricas (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2011). A nanocelulose obtida no presente estudo apresentou uma razão de aspecto relativamente alta de aproximadamente 40, em comparação com outros recursos vegetais, como algodão (10-30) (QI et al., 2009; HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010), palha de arroz (9-11) (LU e HSIEH) , madeira (35-38) (ROMAN e GRAY, 2005), mostrando o potencial dessa nanocelulose para atuar como reforço em materiais compósitos.

3.3 Caracterização de aerogéis bioativos

3.3.3 Morfologia

A morfologia da seção transversal dos aerogéis de PVA e dos aerogéis híbridos de PVA/celulose e PVA/celulose/nanocelulose, antes e após a exposição a de alta umidade relativa (100% UR e 25 °C), foi avaliada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 11). Todas as formulações dos aerogéis apresentaram estruturas homogêneas, sem nenhuma separação das fases do polímero.

No estado seco, a porosidade dos diferentes aerogéis não foi fortemente afetada pela concentração de PVA ou pela incorporação de celulose ou nanocelulose. Em geral, após submeter as amostras à condições de alta umidade relativa (100% UR e 25 °C), o tamanho dos poros aumentou. Este efeito foi mais notado ao diminuir a concentração de PVA (isto é, 11% de PVA) e ao incorporar celulose nas formulações. Em particular, o aerogel elaborado com PVA (11%) + Cell apresentou uma estrutura distinta, com poros maiores e mais esféricos do que as outras formulações.

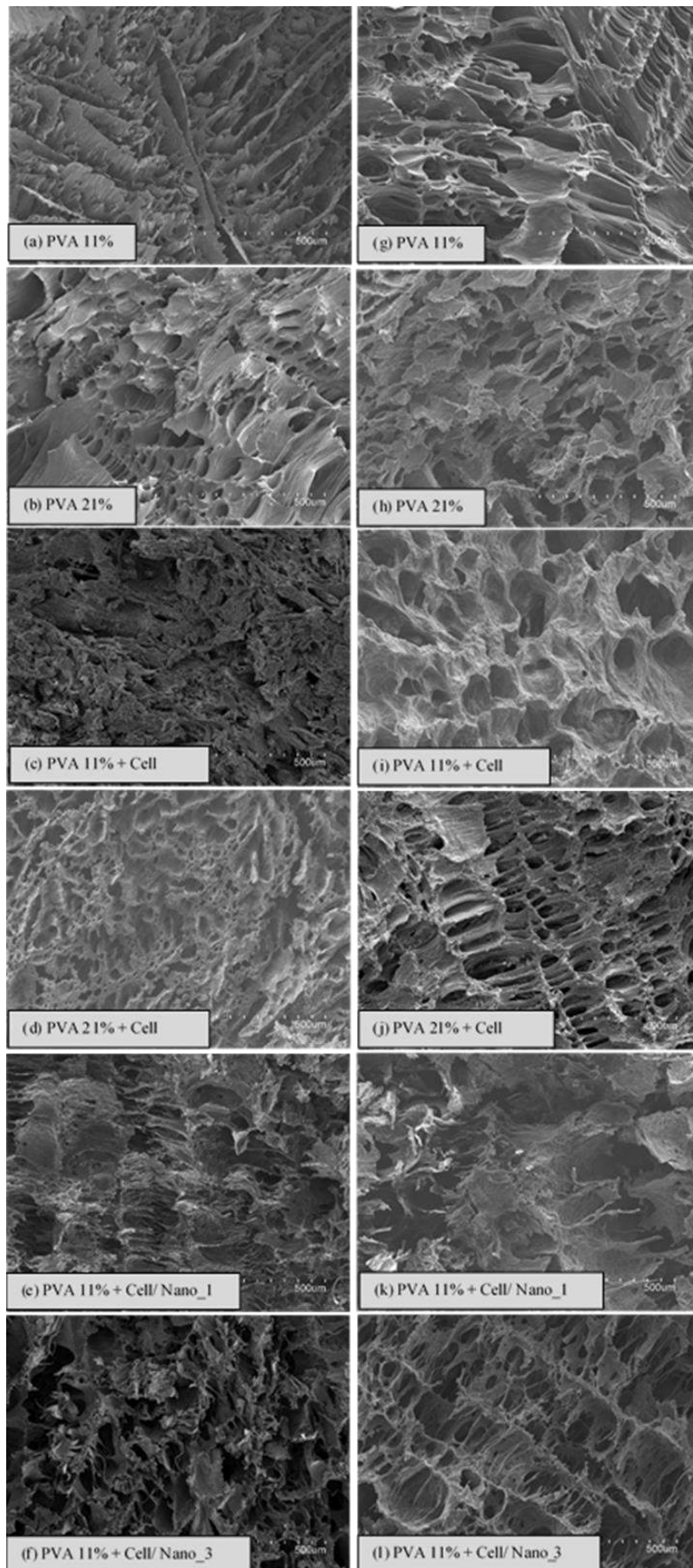


Figura 11- Morfologia dos diferentes aerogéis antes (a-f) e após submetê-los a condições de alta umidade relativa (100% UR e 25 ° C) (g-l).

Além disso, a substituição parcial da celulose pela nanocelulose deu origem a estruturas com poros maiores, como claramente observado no aerogel elaborado com PVA (11%) + Cell / Nano_3%. O efeito acentuado das condições de alta umidade relativa na estrutura desses aerogéis pode ser devido a uma maior absorção de água sendo promovida pela presença de componentes celulósicos altamente hidrofílicos.

Em particular, a presença de nanocelulose, com maior área superficial e maior quantidade de grupos hidroxila disponíveis para interagir com a água, pareceu promover a absorção de água nos aerogéis híbridos. Spagnol et al. (2012) relataram que aerogéis com poros pequenos e interconectados criam canais abertos que permitem o movimento da água para dentro da matriz por capilaridade. Segundo esses autores, a incorporação de nanocelulose na matriz de aerogel pode aumentar a quantidade de grupos hidrofílicos, o que promove a difusão de líquidos para dentro da matriz de aerogel. Oliveira et al. (2017) também relataram que a capacidade de absorção de água dos aerogéis de PVA com celulose de cascas de arroz foi afetada por sua morfologia.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Para investigar possíveis interações entre a matriz de PVA e os componentes celulósicos presentes nos aerogéis, os espectros FTI-R das amostras foram coletados e os resultados são mostrados na Figura 12. Conforme observado na Figura 12a, os espectros dos aerogéis de PVA puro mostram bandas características, como a banda larga centrada em aproximadamente 3300 cm^{-1} , correspondente ao alongamento de OH das ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio. As bandas observadas entre 2840 e 3000 cm^{-1} , são atribuídas ao alongamento de CH a partir de grupos alquil, e as bandas localizados em 1730cm^{-1} e 845 cm^{-1} , são atribuídos ao alongamento de C=O e CO dos grupos de acetato residual, respectivamente (JAYASEKARA et al., 2004; PERESIN et al., 2010).

Como as bandas mais características da celulose se sobrepuseram às da matriz de PVA, não foi possível determinar sem ambiguidade o aparecimento de novas bandas pela incorporação de celulose nos aerogéis híbridos. No entanto, o formato das bandas localizadas na região entre 3600 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} foi significativamente afetado quando componentes

celulósicos foram adicionados aos aerogéis. Isso foi especialmente evidente no caso dos aerogéis de PVA (11%) + celulose em que a intensidade relativa da banda de alongamento OH diminuiu e a posição mudou para números de onda inferiores à banda de alongamento do CH em 2915 cm^{-1} e 2815 cm^{-1} (apontado com setas na Figura 12a) tornando-se muito mais definida.

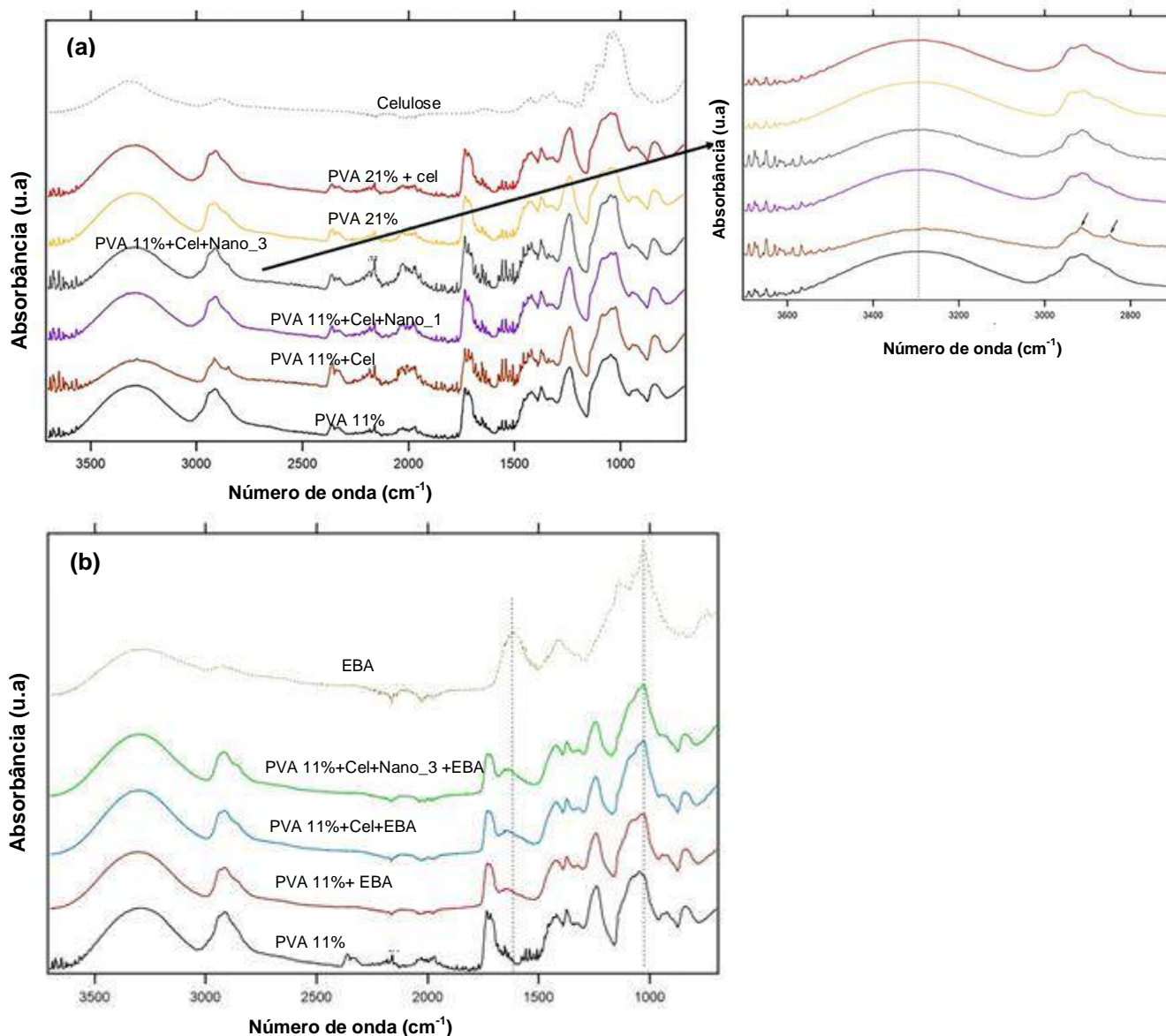


Figura 12- Espectros de ATR-FTIR de (A) PVA puro e aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose e (B) aerogéis selecionados incorporando o extrato à base de ágar. Os espectros foram normalizados para o pico localizado em 845 cm^{-1} .

Um efeito semelhante na banda associada aos grupos hidroxila foi relatado anteriormente para misturas de PVA com lignina (KUBO e KADLA, 2003) e fibras de PVA com nanocristais de celulose produzidas por

electrospinning (PERESIN, et al., 2010) e foi atribuído à formação de interações mediadas por ligação de hidrogênio entre o PVA e os outros compostos.

O fato desse efeito ser mais pronunciado na celulose em comparação com a nanocelulose pode estar relacionado à quantidade de grupos hidroxila livres fornecidos por cada material. A quantidade limitada de grupos hidroxila livres na celulose, em comparação com a maior área superficial da nanocelulose, levou a uma redução no número total de grupos hidroxila livres no aerogel híbrido PVA11% + celulose, através do estabelecimento de ligação de hidrogênio com o matriz de PVA. Por outro lado, dado o "excesso" de grupos hidroxila fornecidos pela nanocelulose, não houve uma diminuição geral aparente na quantidade de grupos hidroxila livres dos aerogéis híbridos contendo nanocelulose.

No caso dos aerogéis bioativos (Figura 12b), a presença do EBA foi evidenciada pela detecção da banda localizada em 1029 cm^{-1} e da banda amida I em 1615 cm^{-1} , que foi deslocada para números de onda maiores nos aerogéis em comparação com o extrato puro. Isso pode ser indicativo de interações estabelecidas entre as proteínas no extrato e o PVA ou dos materiais celulósicos. Deve-se notar também que o efeito sobre as faixas de OH e de CH previamente observadas para os aerogéis híbridos contendo celulose não foi observado nas amostras análogas que incorporam o EBA, sugerindo que as interações entre a celulose e o extrato podem prevalecer sobre as interações de ambos os componentes com a matriz PVA.

3.3.3 *Cristalinidade Relativa (CR)*

As alterações de cristalinidade nos aerogéis com a incorporação dos materiais celulósicos e do EBA foram investigadas por meio de DR-X. Os padrões de difração dos aerogéis elaborados somente com PVA e os aerogéis híbridos são mostrados na Figura 13a. Todos os aerogéis apresentaram um pico localizado em $2\theta = 19,5^\circ$, que é atribuído à estrutura semi-cristalina do PVA (SRIUPAYO et al., 2005). Para os aerogéis híbridos, também foi visível um pico adicional localizado em torno de $2\theta = 22^\circ$, decorrente da celulose cristalina. Vale ressaltar que esse pico foi notavelmente mais intenso nas

formulações de aerogel contendo nanocelulose, o que é razoável devido à sua cristalinidade ligeiramente mais alta.

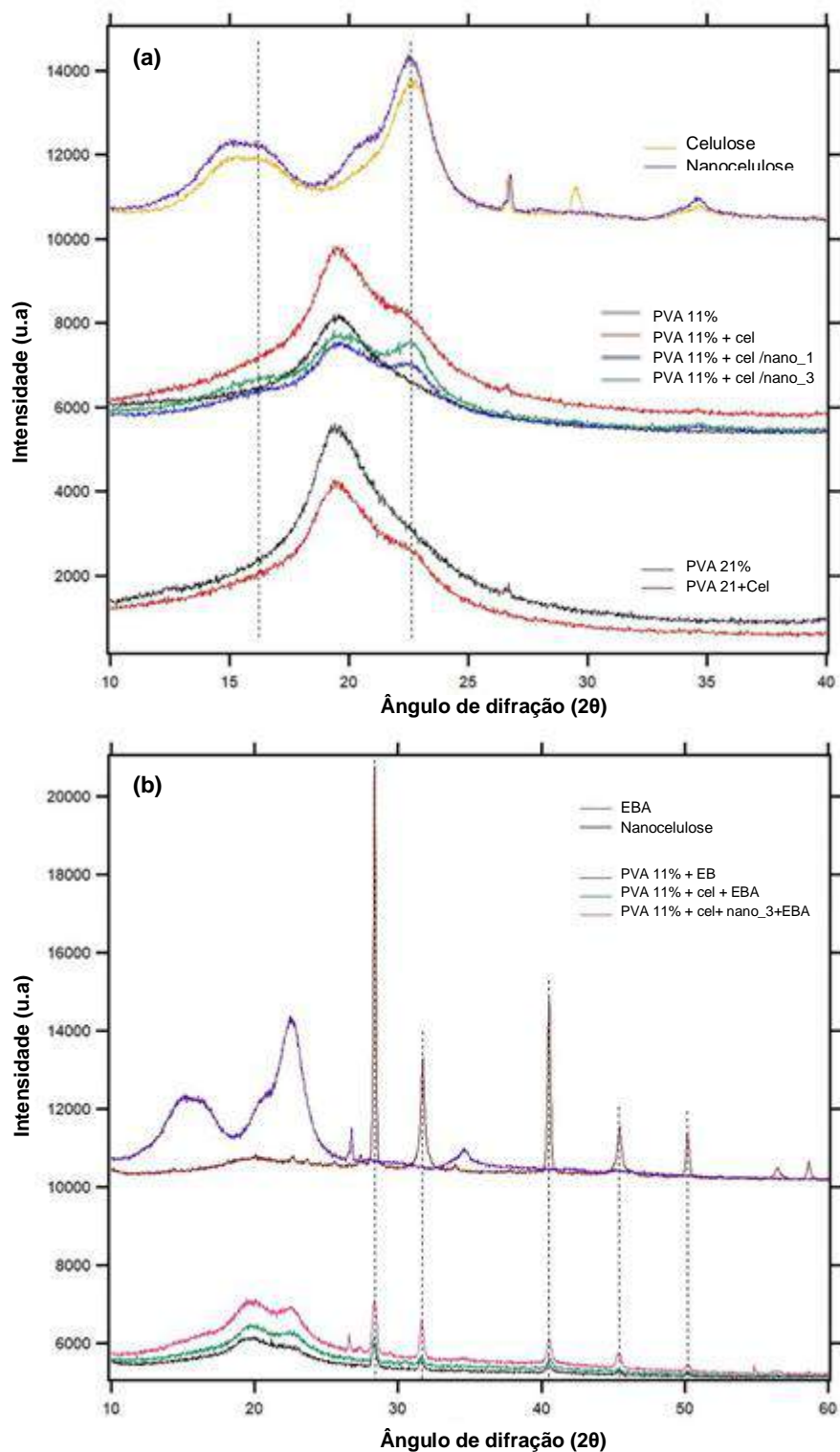


Figura 13- Padrões DR-X de (a) PVA puro e aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose e (b) aerogéis selecionados incorporando o extrato à base de ágar. Linhas pontilhadas apontam para a presença de impurezas minerais no extrato à base de ágar.

Os valores de CR estimados para os aerogéis foram de 30,1% para o aerogel elaborado somente com PVA 11%, 41,0% para os aerogéis de PVA (11%) + Cell, 48,8% para os aerogéis de PVA (11%) + Cell / Nano_1, 61,4% para PVA (11%) + Cell / Nano_3, 52,6% para PVA (21%) e 57,3% para PVA (21%) + Cell. Esses resultados evidenciam um aumento na cristalinidade dos aerogéis, o que foi mais evidente para as formulações com maior teor de nanocelulose.

A Figura 13b mostra os padrões de DR-X do EBA e os aerogéis selecionados incorporados com bioativo. O EBA mostrou um padrão quase idêntico ao relatado anteriormente para extratos semelhantes (Martínez-Sanz et al., 2018), com vários picos acentuados que surgiram de impurezas minerais, como sílica (SiO_2) (CHEN et al., 2016; SINGH et al., 2017), extraídos juntamente com o ágar durante o processo de obtenção deste. Estes picos também foram visíveis nas três diferentes formulações preparadas com o EBA. Os valores estimados de cristalinidade foram de 50,6% para PVA (11%) + EBA, 57,9% para PVA (11%) + Cel + EBA e 42,0% para PVA (11%) + Cel / Nano_3 + EBA. A menor cristalinidade dos aerogéis com nanocelulose pode ter sido decorrente de uma cristalização prejudicada da matriz de PVA na presença dos dois materiais celulósicos incorporados nesta formulação em particular. A CR correspondente aos picos resultantes do extrato à base de ágar foi de 14%, 10% e 18% para os aerogéis de PVA (11%) + EBA, PVA (11%) + Cel + EBA e PVA (11%) + Cel / Nano_3 + EBA, respectivamente, confirmando que uma quantidade semelhante de extrato foi incorporada nos três aerogéis.

3.3.4 Capacidade de absorção de água

Uma vez que a morfologia e a cristalinidade dos aerogéis foram substancialmente diferentes, era esperado que a capacidade de absorção de vapor de água diferisse nas formulações preparadas. Os resultados da análise de absorção de vapor de água a 25 °C estão apresentadas na Figura 14a.

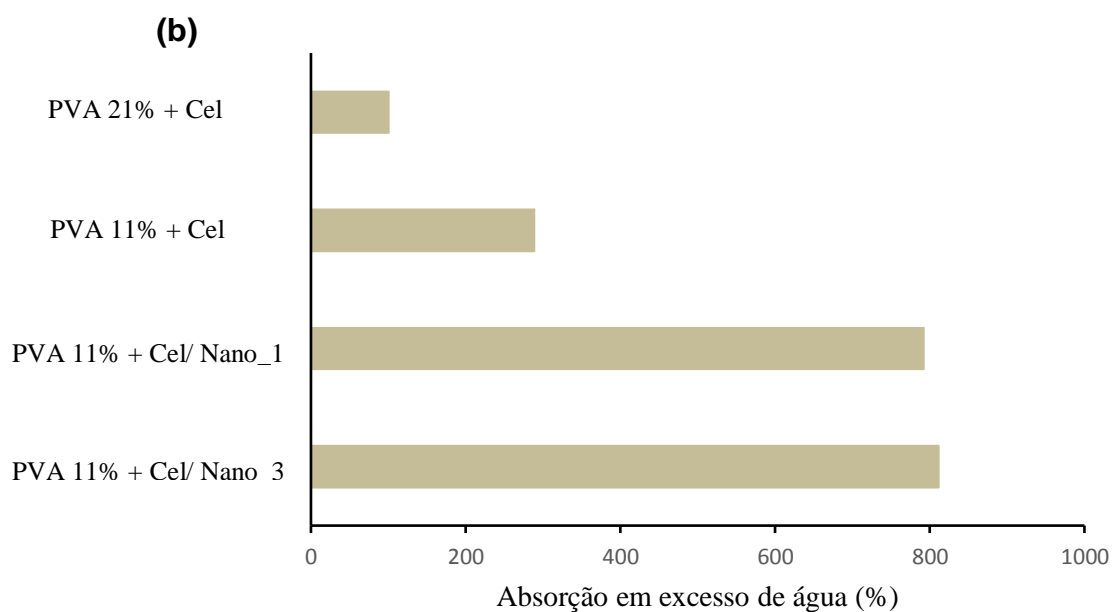
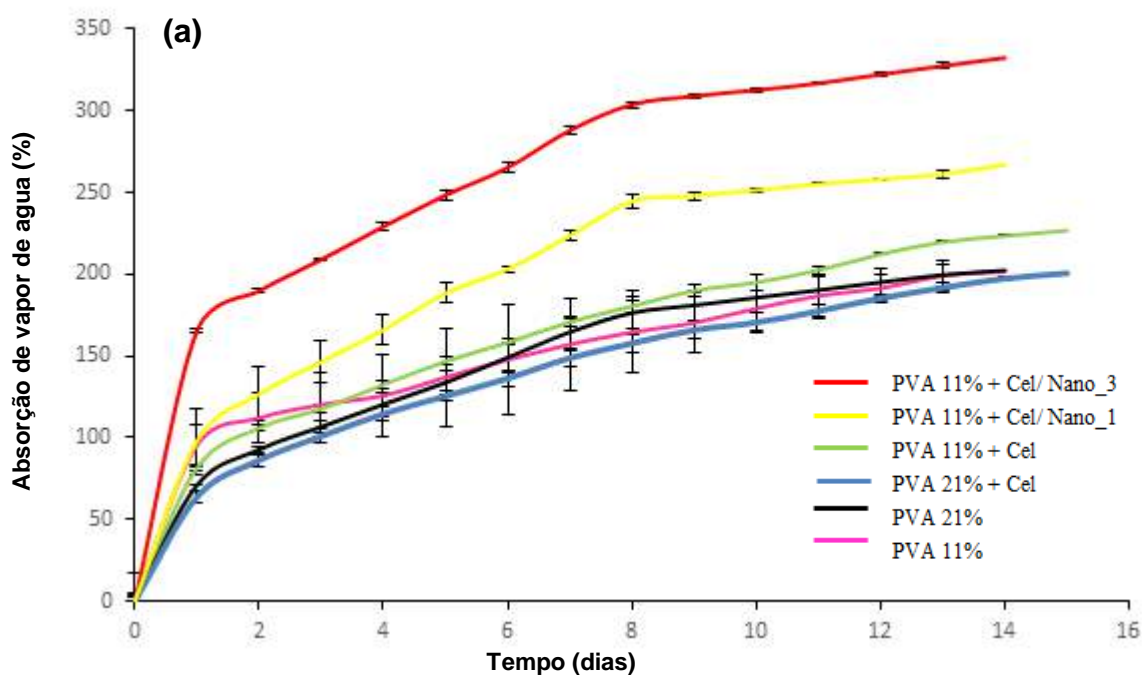


Figura 14- Absorção de vapor de água (a) e absorção em excesso da água (B) dos diferentes aerogéis.

A partir desses resultados, é evidente que a incorporação de nanocelulose deu origem ao aumento da capacidade de absorção de vapor de água. Isso está de acordo com os resultados do MEV, onde aerogéis contendo nanocelulose apresentaram uma estrutura mais porosa após serem submetidos a condições de 100% de umidade relativa. Isso pode ser devido à maior

quantidade de grupos hidroxila livres, disponíveis para interagir com a água, proporcionada pela alta área superficial das partículas de nanocelulose. Portanto, embora a incorporação de celulose nos aerogéis tenha levado a materiais mais cristalinos, pode-se sugerir que o caráter altamente hidrofílico da celulose foi determinante para a maior afinidade da água dos aerogéis híbridos. Em particular, a alta razão de aspecto da nanocelulose extraída de *Gelidium sesquipedale* pode ter fornecido uma área de superfície maior para a interação da água com a celulose.

A capacidade de absorção dos aerogéis quando imersos água está apresentada na Figura 14b. Os aerogéis elaborados somente com PVA foram completamente desintegrados após serem imersos em água por 48 h, o que provavelmente ocorreu devido à natureza altamente hidrofílica do PVA. Por outro lado, todos os aerogéis híbridos, especialmente aqueles incorporados com nanocelulose, preservaram sua estrutura (Figura 14). Isso está de acordo com os resultados da DR-X, que mostraram uma maior cristalinidade para os aerogéis híbridos com a incorporação de celulose e nanocelulose.

Além disso, os resultados de FT-IR sugerem interações mediadas por ligação de hidrogênio entre a matriz de PVA e a celulose. Tanto o caráter mais cristalino quanto a forte rede de ligação de hidrogênio originada, provavelmente são responsáveis pela melhor estabilidade estrutural dos aerogéis híbridos quando imersos em água. Em particular, os aerogéis contendo nanocelulose apresentaram as maiores capacidades de absorção, confirmando o efeito positivo desse componente no aumento da afinidade da água dos aerogéis, proporcionando uma estrutura mais cristalina e resistente. Isso abre uma série de aplicações potenciais dos aerogéis híbridos a serem utilizados, por exemplo, como absorventes em bandejas de carne ou peixe, tendo um caráter renovável e biodegradável, mantendo a integridade e sendo capaz de absorver grandes quantidades de água liberada pelo produtos frescos.

Na Figura 15 está apresentado os aerogéis durante a análise de absorção em excesso de água

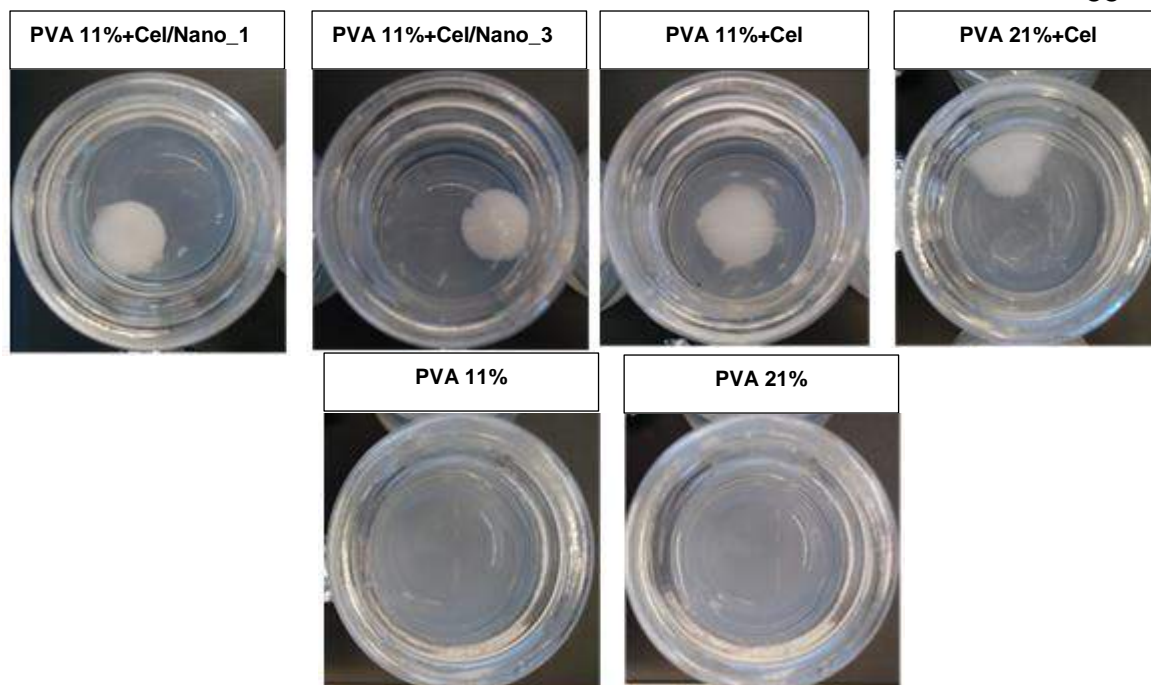


Figura 15- Integridade dos diferentes aerogéis após imersão em água por 48h.

3.4 Liberação *in vitro* do extrato à base de ágar

Três formulações selecionadas (contendo PVA puro, PVA + celulose e PVA + celulose/nanocelulose) foram escolhidas para a incorporação do EBA para avaliar a liberação do bioativo em simulantes de alimentos. O perfil de liberação foi avaliado em meios representativos de alimentos hidrofílicos (10% de etanol) e alimentos hidrofóbicos (etanol de 50%) e os resultados são exibidos nas Figuras 15a e 15b. Nos dois meios, o extrato bioativo foi quase instantaneamente liberado a partir do aerogel elaborado somente com PVA. Isso já era esperado, devido ao fato de que este material estava se dissolvendo lentamente quando embebido em água, o que mostrou que o aerogel elaborado somente com PVA não seria adequado para aplicações de contato com alimentos devido à sua baixa integridade quando submetido a condições de alta umidade relativa.

Para os aerogéis híbridos, o ágar bioativo foi liberado de forma mais lenta e gradual. Nos dois aerogéis houve uma liberação acentuada EBA durante as primeiras 5 h (cerca de 60% de liberação em 10% de etanol e 40-50% de liberação em 50% de etanol), seguida de uma liberação muito mais lenta até atingir um platô. Embora não tenham sido observadas grandes diferenças durante as primeiras 48 h, após tempos mais prolongados, o aerogel contendo nanocelulose forneceu valores de liberação maiores (cerca de 80%

de liberação em 10% de etanol e 90% de liberação em 50% de etanol) do que o aerogel contendo apenas celulose (60% de liberação em 10% de etanol e 70% de liberação em 50% de etanol).

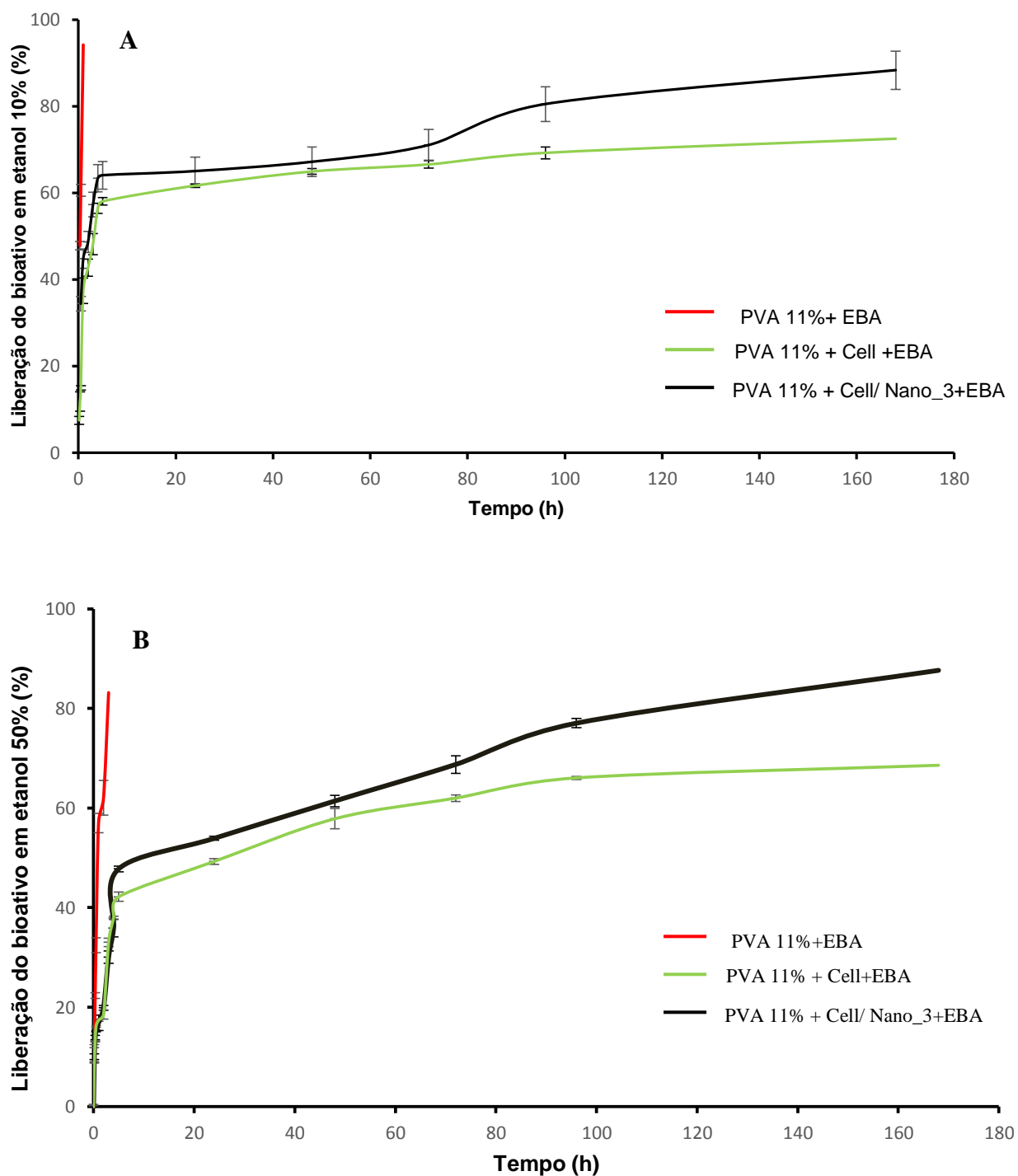


Figura 16- Perfil de liberação de extrato à base de agar bioativo de aerogéis em meios simuladores de alimentos hidrofílicos (A) e hidrofóbicos (B).

Também é importante notar que, embora a liberação tenha sido maior nos meios mais hidrofílicos durante as primeiras 24 h (o que é mais provável devido à maior afinidade da celulose e PVA pela água, causando a criação de estruturas porosas mais abertas no aerogéis, como observado pelo MEV), essa tendência foi invertida após 180 h, provavelmente como consequência da maior afinidade de alguns compostos do EBA para os meios mais hidrofóbicos. Embora ambos os aerogéis tenham mantido sua estrutura até 180 h, a maior liberação do EBA no aerogel contendo nanocelulose sugere que essa formulação em particular seria ideal para aplicações em embalagens de alimentos bioativos. Esses resultados evidenciam o fato de que a incorporação de celulose nos aerogéis facilitou a liberação do extrato bioativo, promovendo o acesso do meio líquido à estrutura do material.

4 Conclusão

Este trabalho demonstrou que é possível utilizar as algas *Gelidium sesquipedale* para a produção de aerogéis bioativos com interesse em aplicações de embalagens de alimentos. Um extrato à base de ágar contendo polifenóis e com capacidade antioxidante foi produzido por meio de um protocolo de extração otimizado que reduz significativamente os tempos de extração normalmente aplicados em escala industrial. Além disso, a celulose e a nanocelulose foram extraídas das algas por meio de um processo de purificação sequencial. A nanocelulose apresentou alta cristalinidade, em torno de 70%, e alta razão de aspecto, em torno de 40, que são características atraentes para sua aplicação como material de reforço em nanocompósitos.

Aerogéis elaborados somente com PVA e aerogéis híbridos contendo celulose e nanocelulose foram preparados por um método físico de reticulação. Todos esses materiais apresentaram estruturas homogêneas sem separação de fases e morfologias porosas similares no estado seco. Curiosamente, a incorporação de nanocelulose nas formulações teve um grande impacto sobre (i) a integridade e (ii) a acessibilidade à umidade em relação à estrutura interna dos aerogéis. A presença de nanocelulose, dada sua grande área de superfície, aumentou significativamente a quantidade de grupos hidroxila livres disponíveis para interagir com a água e resultou em uma maior absorção de

vapor de água e capacidade de dilatação da água dos aerogéis. Por outro lado, enquanto os aerogéis de PVA se dissolveram quando em excesso de água, a formação de aerogéis mais cristalinos como resultado da incorporação de celulose e a formação de fortes interações de ligação de hidrogênio entre a matriz de PVA e as cargas celulósicas permitiam preservar a integridade dos materiais na água, mesmo por mais de 48 h.

Finalmente, o extrato à base de ágar foi incorporado em formulações selecionadas de aerogel e a liberação do bioativo em meios simulante de alimentos hidrofóbicos e hidrofílicos foi investigada. Enquanto os aerogéis de PVA puro levaram a uma liberação instantânea do extrato à base de ágar, a incorporação de celulose e nanocelulose levou a uma liberação mais sustentada do bioativo. Em particular, embora não tenham sido encontradas diferenças significativas durante as primeiras 48 h, a quantidade de bioativo liberado após tempos mais prolongados foi maior no aerogel contendo nanocelulose, o que pode estar relacionado à maior acessibilidade da umidade em relação à estrutura do material, facilitando a liberação do extrato.

Esses resultados destacam o potencial das algas *Gelidium sesquipedale* em gerar aerogéis com propriedades aprimoradas para a incorporação e liberação de extratos bioativos, que podem ser de interesse para a produção de materiais de embalagem de alimentos ativos. Em particular, esses aerogéis parecem promissores para sua aplicação como absorventes em produtos de carne e peixe frescos, pois são capazes de absorver grandes quantidades de água, mantendo sua integridade e liberando um componente ativo que pode atrasar os processos oxidativos.

CAPITULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS COMO VEÍCULOS DE ENTREGA DE BIOATIVOS PRODUZIDOS ATRAVÉS DA VALORIZAÇÃO DA ERVA-MATE (*ILLEX PARAGUARIENSIS*)

Os resultados deste trabalho estão sob revisão no periódico *Food Hydrocolloids*

1 Introdução

A indústria de alimentos vem buscando novas tecnologias impulsionadas pela necessidade de desenvolver produtos que garantam a conservação e a proteção de produtos alimentícios contra fatores extrínsecos. Assim, a embalagem de alimentos é altamente promissora, pois não só pode ser usada para proteção e contenção de alimentos, mas também como veículo de entrega de compostos bioativos. Essas embalagens podem ser transportadoras de compostos capazes de proteger os alimentos contra contaminação microbiana ou reações de oxidação e, ao mesmo tempo, promover benefícios à saúde. Devido ao processamento de alimentos, frequentemente os compostos bioativos endógenos têm sua bioatividade reduzida, o que resulta na perda de seu valor nutricional em uma grande variedade de produtos alimentícios. Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa vêm estudando os aerogéis como um sistema de conservação de alimentos e como uma forma de liberação controlada de compostos bioativos simultaneamente, a partir de uma única matriz.

Aerogéis são materiais originários de um gel no qual o componente líquido foi substituído por gás e, além disso, são materiais com alta área superficial, alta porosidade e tamanhos uniformes de poros (Kargarzadeh et al., 2018). Eles podem ser elaborados a partir de compostos inorgânicos como sílica ou a partir de compostos orgânicos como amido, pectina e celulose (ESQUIVEL-CASTRO et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2019a). Esses materiais têm chamado a atenção principalmente por sua capacidade como matriz de encapsulamento e liberação de compostos de interesse em alimentos (OLIVEIRA et al., 2019a; ULKER e ERKEY, 2014, ARRUEBO, 2012). Segundo Horcajada et al. (2004), as propriedades dos aerogéis estão relacionadas à estrutura mesoporosa que eles apresentam.

Vários estudos relatam a preparação de aerogéis a partir de sílica (ADACHI, 2019; HE et al., 2019; WANG et al., 2019), no entanto, de acordo com Oliveira et al. (2019a, 2019b), aerogéis feitos de polissacarídeos, como a celulose, apresentam excelentes características como absorvedores de água e / ou matrizes para a liberação de compostos bioativos. Além disso, a celulose é um polissacarídeo interessante para a elaboração de aerogéis por várias razões, tais como: ser o polímero mais abundante na Terra, não tóxico, biodegradável, biocompatível e não apresentar efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente (SHARMA et al., 2019). A partir das fibras de celulose é possível obter nanocelulose, que caracteriza-se como a celulose na forma de fibras ou cristais com pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm (PHANTHONG et al., 2018).

A nanocelulose emergiu como um potencial substrato verde renovável para embalagens de alimentos, principalmente porque exibe propriedades como biodegradabilidade, alta resistência mecânica e química, alta relação de aspecto, alta cristalinidade, excelentes propriedades de barreira e não toxicidade (FERRER, PAL e HUBBE, 2017). O método mais amplamente utilizado para obter nanocelulose é baseado na hidrólise ácida, uma vez que a região amorfa das fibras de celulose pode ser facilmente hidrolisada por ácidos fortes, como o ácido sulfúrico (XIE et al., 2018).

Existem várias fontes para o isolamento da celulose, no entanto, o uso de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) para esse fim ainda não têm sido abordado com frequência, uma vez que os trabalhos relatados na literatura extraíram celulose dos resíduos de processamento da erva-mate (HANSEN et al., 2019; JÚNIOR et al., 2019), e não da erva-mate propriamente dita. Além disso, a elaboração de aerogéis híbridos utilizando celulos e nanocelulose de erva-mate, também não foi relatado.

A erva-mate é uma planta da América do Sul que pode ser consumida pela preparação do chimarrão, uma bebida cultural na qual a água quente extrai o chá das folhas verdes secas (BRACESCO et al., 2011). A erva-mate pode proporcionar vários benefícios à saúde os quais são associados à ação de seus componentes bioativos, como vitaminas, minerais, polifenóis, xantinas, saponinas, ácidos orgânicos e compostos fenólicos. Esses componentes

podem conferir propriedades antioxidantes (STEIN et al., 2005; BRAVO, GOYA e LECUMBERRI, 2007; PIOVEZAN-BORGES et al., 2016).

Na literatura são encontrados estudos que incorporaram compostos bioativos da erva-mate em embalagens para evitar a deterioração de carnes e produtos à base de carne (DE CAMPOS et al., 2007, Racanicci, Menten, Alencar, Buissa e Skibsted, 2011), os quais mostraram o potencial de extratos à base de erva-mate (EEM) como antioxidantes na preservação de alimentos. Os antioxidantes naturais são uma opção interessante como aditivos nos alimentos, pois ajudam a preservar o sabor, aroma, cor ou valor nutricional. (SCHINELLA et al., 2000).

Neste estudo, o objetivo foi a valorização da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) através do isolamento de celulose e nanocelulose para elaboração de aerogel híbridos como veículo para liberação de extrato de erva-mate.

2 Materiais e métodos

2.1 Material

Erva-mate (*Ilex paraguariensis*; lote: 18/03 D3) adquirida no comércio local da cidade de Ijuí (RS/Brasil) foi utilizada para a extração de celulose e nanocelulose. Extrato à base de erva-mate (EEM) foi obtido a partir da metodologia sugerida por López-Córdoba, Deladino e Martino (2014) (teor fenólico total: $12,88 \pm 0,11$ mg equivalentes de ácido gálico g^{-1} de peso seco). Álcool polivinílico (PVA) (CAS; (C₂H₄O)_n; hidrólise de 86,5% - 89,5%) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Extração de celulose e nanocelulose de erva-mate

As fibras de celulose da erva-mate foram extraídas de acordo estudo anterior (OLIVEIRA et al., 2017), com algumas modificações. A erva-mate foi submetida a tratamento alcalino (para remover as frações de hemicelulose e lignina) com solução de NaOH (4% p / v) em um reator de vidro revestido com agitação mecânica (IKA, RW20, Alemanha) e circulação de água a 80 °C por 4

h. A suspensão foi filtrada no final da reação e lavada com excesso de água destilada (esta reação foi realizada sete vezes). Após o tratamento alcalino, as amostras foram submetidas à etapa de branqueamento para remover a lignina remanescente. Para isso, 10 g de amostras foram tratadas com 700 mL de solução de NaClO_2 (1,4% pH 3,5) a 90 °C por 5 h. Depois, a reação foi parada usando um banho de gelo e o material foi lavado com água destilada e centrifugado (3 vezes) a 12.500 rpm a 15 °C por 20 min. O precipitado foi separado, lavado com água destilada repetidamente até a neutralidade (pH = 7) ser alcançada. Finalmente, para remover as hemiceluloses remanescentes, as amostras foram lavadas com 400 mL de solução de KOH a 5% por 24 h em temperatura ambiente, seguidas por mais 2 h a 90 °C. O material foi centrifugado novamente (2 vezes) a 12.500 rpm a 15 °C por 20 min, com subsequente lavagem com água destilada até o material atingir a neutralidade (pH 7). A celulose parcialmente hidratada foi armazenada na geladeira até o uso.

A nanocelulose foi obtida por hidrólise ácida com a metodologia sugerida por Martínez-Sanz, Lopez-Rubio e Lagaron (2011). A celulose (2,7 g de peso seco) previamente extraída foi dispersa em 161 mL de solução de ácido sulfúrico a 30% e mantida a 50 °C com agitação por 24 h. Posteriormente, a amostra foi centrifugada (4 vezes) a 12.500 rpm e 15 °C por 20 min e o precipitado semelhante a gel foi coletado. O material foi então neutralizado com NaOH (1M) e centrifugado novamente a 12.500 rpm a 15 °C por 20 min. A nanocelulose foi armazenada a 4°C até o uso.

2.3 Caracterização da celulose e nanocelulose da erva-mate

A celulose e a nanocelulose foram analisadas em um espectrômetro (IRPrestige21, Shimadzu Corp. Japan), com acessório ATR (Attenuated Total Reflectance). As varreduras foram realizadas na faixa espectral de 4000 - 500 cm^{-1} e 30 leituras foram obtidas com uma resolução de 2 cm^{-1} .

A cristalinidade relativa da celulose e nanocelulose foi realizada em um difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil) com um intervalo de varredura entre 5° e 45° (2 θ). A cristalinidade relativa foi calculada de acordo com o método descrito por Rabek (1980) através da Equação 4

$$CR (\%) = \frac{(Ac)}{(Ac+Aa)} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa nos difratogramas de raios-X.

A estabilidade térmica da celulose e nanocelulose foi determinada usando um analisador termogravimétrico (TGA) (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras (6 a 8 mg) foram aquecidas de 30 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foi utilizado um fluxo de 50mL.min⁻¹ de nitrogênio.

A morfologia da nanocelulose foi avaliada em um microscópio eletrônico de transmissão (120 keV, Jeol, JEM-1400) com uma voltagem de aceleração de 150 kV.

2.4 Elaboração de aerogéis a partir de celulose e nanocelulose de erva-mate

Os aerogéis foram preparados com base na metodologia e formulações descritas em estudo anterior (OLIVEIRA et al., 2019a). Dispersões aquosas de PVA (11% p/v) foram preparadas e, quando necessário, misturadas com dispersões aquosas de celulose a 7% (p / v) para obter uma proporção final de volume de PVA: celulose de 3:1. Uma terceira formulação foi preparada a partir da substituição parcial do peso total de celulose por 3% (p/p) de nanocelulose (Tabela 1).

Essas formulações também foi baseada nos melhores resultados obtidos em estudo anterior (OLIVEIRA et al., 2019a). Para a preparação dos aerogéis bioativos, o EEM foi disperso juntamente com as dispersões de PVA, PVA/celulose ou PVA/celulose/nanocelulose, para atingir uma concentração final de 3 mg de extrato/g de amostra. As dispersões obtidas foram mantidas em um recipiente selado sob agitação a 90 °C por 1 h. Depois disso, 4 g da mistura foram colocadas em uma placa de Petri (2,4 cm de diâmetro). Posteriormente, foi realizada uma reticulação física, que consistia em 5 ciclos sucessivos de congelamento (-20 °C) e descongelamento (temperatura ambiente, 20 °C), seguidos por uma etapa final de liofilização.

Tabela 2- Formulações dos diferentes aerogéis carregados com extrato à base de erva-mate (EEM).

Código da amostra	PVA (%, p/p)	Celulose (%, p/p)	Nanocelulose (%, p/p)	Extrato de Erva- Mate (EEM) (% p/p)
PVA	100,0	0,0	0,0	0,0
PVA + Cel	82,5	17,5	0,0	0,0
PVA+ Cel + Nano	82,5	17,0	0,5	0,0
Aerogéis bioativos				
PVA+ EEM	99,7	0,0	0,0	0,3
PVA+ Cel + EEM	82,3	17,4	0,0	0,3
PVA + Cel + Nano + EEM	82,3	16,9	0,5	0,3

Todas as concentrações são expressas em porcentagem de peso em relação ao peso total do aerogel. PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: Nanocelulose; EBA: extrato a base de ágar.

2.5 Caracterização de aerogéis a partir de celulose de erva-mate e nanocelulose

A morfologia dos aerogéis foi examinada por um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6610LV, Japão). As amostras de aerogel congeladas em nitrogênio líquido foram fraturadas imediatamente e, em seguida, uma fina película de ouro foi pulverizada em sua superfície. A voltagem de aceleração utilizada foi de 10 kV.

A cristalinidade relativa dos aerogéis foi realizada em um difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil) com um intervalo de varredura entre 5° e 45°(2θ). O cálculo da cristalinidade relativa dos aerogéis foi realizado de acordo com o método descrito por Rabek (1980) pela Equação 5.

$$CR (\%) = \frac{Ac}{(Ac+Aa)} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa nos difratogramas de raios-X.

Os aerogéis foram analisados em espectrômetro (IRPrestige21, Shimadzu Corp., Japão), com um acessório ATR (Attenuated Total Reflectance), na região de 4000-500cm⁻¹.

A estabilidade térmica dos aerogéis foi determinada usando um analisador termogravimétrico (TGA) (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras (6 a 8 mg) foram aquecidas de 30 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C • min⁻¹. Foi utilizado um fluxo de 50mL.min⁻¹ de nitrogênio.

A capacidade de absorção de água (CAA) dos aerogéis foi avaliada de acordo com a metodologia sugerida por Demitri et al., (2013), com algumas modificações. Uma quantidade conhecida de aerogel foi imersa em 50mL de água destilada à temperatura ambiente (20 °C ± 2) por 48h. O capacidade de absorção de água foi definido pela Equação 6.

$$CAA = \frac{(Pf - Pi)}{Pi} \times 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde *Pf* é o peso final do aerogel hidratado e *Pi* é o peso inicial do aerogel seco.

A atividade antioxidante dos aerogéis bioativos foi avaliada através da capacidade de seqüestrar o radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH) (BRAND-WILLIAMS e CUVÉLIER, 1995). As amostras (1 mg) foram pesadas em diferentes tubos com adição subsequente de 3,9 mL da solução DPPH preparada recentemente em metanol (absorbância ajustada para 1,10 ± 0,02) e subsequentemente misturada em vórtice por 30 s. Os tubos foram armazenados sob proteção da luz. Ao final de 2 h 30 min, a absorbância foi medida a 515 nm e a capacidade de seqüestrar o radical, expresso em porcentagem, foi calculada em relação ao controle (sem antioxidante), conforme a equação 2:

$$\% \text{ de inibição} = \frac{(\text{controle ABS} - \text{amostra ABS})}{\text{controle ABS}} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

2.6 Liberação *in vitro* do extrato a base de erva-mate

Foram realizados ensaios de liberação *in vitro* para os aerogéis bioativos incorporados com EEM usando dois meios diferentes: etanol 10% e etanol 50%, que, de acordo com o Regulamento da Comissão 10/2011 UE (10/2011 / CE), são considerados como simulantes de alimentos para produtos alimentares hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. Um método adaptado

de Costamagna et al. (2017) e Oliveira et al., (2019a) foram usados para construir os perfis de liberação. Resumidamente, 160 mg de amostras de aerogel foram imersas em 2 mL do meio simulante de alimentos à temperatura ambiente. A cada 30 min, a concentração de EEM no meio de liberação foi estimada medindo a absorbância do sobrenadante a um comprimento de onda de 301 nm usando um espectrofotômetro (SpectraMax 190, leitor de microplacas, Molecular Devices, EUA).

Uma curva de calibração foi construída previamente, registrando-se todo o espectro de EEM diluído em etanol a 10% e etanol a 50% em concentrações variando de 0,4 mg/mL a 4 mg/mL. Os dados obtidos foram utilizados para determinar a quantidade total de EEM liberado dos aerogéis em cada momento. Três réplicas independentes de cada amostra foram analisadas.

2.7 Análise estatística

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata, exceto TGA e DR-X e os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA).

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização da celulose e nanocelulose de erva-mate

3.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia FT-IR é geralmente utilizada para identificar as características de grupos orgânicos dos materiais analisados (KUNGEL et al., 2018). Por esse motivo, o processo de obtenção e extração de celulose da erva-mate foi investigado através da comparação de seus espectros de FT-IR (Figura 17).

Nos três espectros apresentados (Figura 17), é possível observar uma faixa em 1032 cm^{-1} relacionada ao alongamento das vibrações de ligação glicosídica C-O-C e ligações de ligação C-O-H do grupo lateral (KUNGEL et al., 2018). Somente no espectro da erva-mate, foram observadas bandas em 1411 cm^{-1} e 1317 cm^{-1} , relacionadas ao alongamento da banda C-H devido a vibrações de flexão assimétrica e simétrica, respectivamente. A banda em 1609 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento C = O do ácido urônico (LIU

et al., 2013). Essa última banda não foi observada nos espectros de celulose e nanocelulose, o que pode indicar que durante os processos de isolamento da frações de celulose e nanocelulose os ácidos urônicos foram removidos.

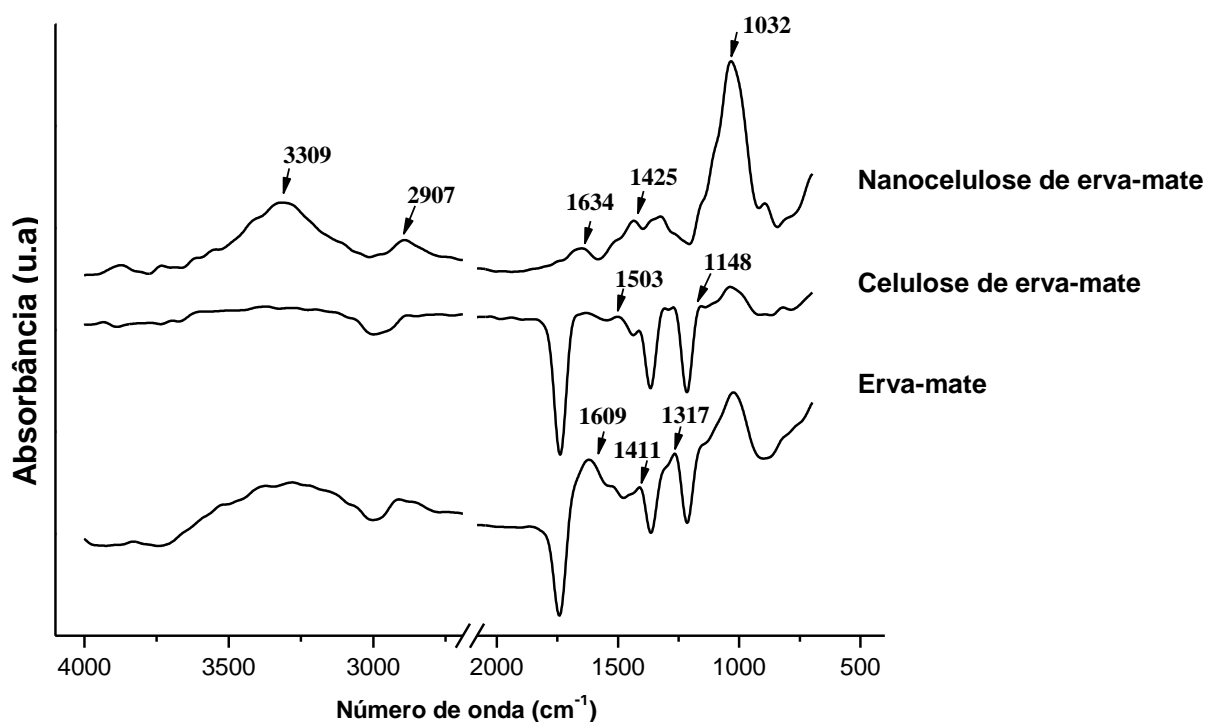


Figura 17- Espectros de FT-IR da erva-mate e da celulose e nanocelulose obtidas a partir de erva-mate.

Nos espectros de celulose e nanocelulose, a banda observada em 1634 cm^{-1} está relacionada à flexão de OH da água absorvida (OLIVEIRA et al., 2019b). Ao analisar apenas o espectro de celulose, é possível ver bandas a 1160 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de carbono C₃ da celulose, e uma banda a 1503 cm^{-1} , relacionada a anéis aromáticos conjugados e grupos carbonila presentes na estrutura da lignina (OLIVEIRA et al., 2017; HASSAN et al., 2010). No entanto, ao analisar apenas o espectro de nanocelulose, essa banda não está presente, o que já era esperado, pois indica que a lignina foi removida durante o processo de hidrólise ácida.

Além disso, no espectro da nanocelulose foram observadas várias bandas consideradas características da nanocelulose. A banda com maior intensidade em 3309 cm^{-1} está relacionada à ligação de hidrogênio da vibração de estiramento de OH e indica a tendência hidrofílica da nanocelulose

(OLIVEIRA et al., 2019b; POATY et al., 2014). A banda a 2907cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento sp^3 C-H (OLIVEIRA et al., 2019b; CHIRAYIL et al., 2014). Por fim, as diferenças observadas nas bandas dos espectros de FT-IR entre diferentes frações da erva-mate obtidas durante o processo de isolamento sugerem que a celulose e a nanocelulose foram obtidas com sucesso a partir da erva-mate.

3.1.2 Cristalinidade relativa (CR)

A cristalinidade relativa (CR) e o padrão de difração de erva-mate, celulose e nanocelulose foram analisados a partir dos difratogramas de DR-X, como mostrado na Figura 18. Os valores de CR para erva-mate, celulose e nanocelulose foram de 35,0%, 52,6 % e 74,8%, respectivamente. É possível observar que tanto a celulose quanto a nanocelulose apresentaram maior valor de CR em relação à sua fonte (ou seja a erva-mate), possivelmente associada ao processo de isolamento pela remoção da maior parte da lignina, como sugerido anteriormente na caracterização FT-IR (Figura 17). Vários estudos relatam que a remoção da lignina, caracterizada como sendo amorfa, promove um aumento na cristalinidade do material (OLIVEIRA et al., 2017; ABRAHAM et al., 2011).

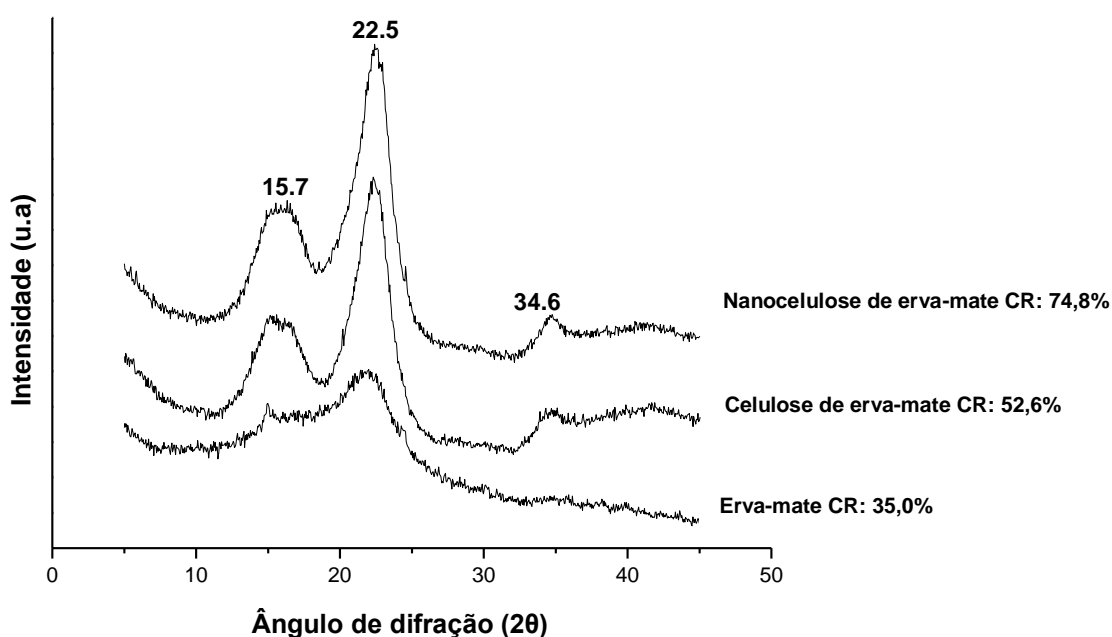


Figura 18- Padrão de difração de raios X da erva-mate e celulose e nanocelulose da erva-mate.

Como esperado, a nanocelulose extraída da erva-mate teve o maior valor de CR, o que pode estar relacionado ao processo de hidrólise ácida, que reduz as regiões amorfas da celulose, clivando as ligações glicosídicas β -1,4, liberando os segmentos cristalinos individuais. É importante notar que, as condições da hidrólise ácida aplicada neste estudo, apesar de ter sido utilizada anteriormente no isolamento da nanocelulose de outras fontes; podem ter sido muito severas para a nanocelulose de erva-mate, quebrando não apenas os domínios amorfos, mas também os cristalinos. No entanto, os resultados do presente estudo para CR de nanocelulose estão entre os valores médios de CR para nanocelulose de outras fontes, como casca de arroz, casca de aveia e alga marinha, conforme relatado anteriormente na literatura (OLIVEIRA et al., 2019b; 2019a, CHEN et al., 2016).

O difratograma da erva-mate apresentou padrão de difração menos intenso e região amorfa mais ampla quando comparada à celulose e nanocelulose (Figura 18). De acordo com Arrieta et al. (2018), esse padrão de difração mostra que a erva-mate pura tem um baixo grau de cristalização (conforme observado no valor de CR da erva-mate) o que está associado ao conteúdo de hemicelulose e lignina. Por outro lado, é possível observar que os difratogramas de celulose e nanocelulose apresentaram regiões mais altas de cristalinidade, com picos em $2\theta = 15,7^\circ$, $22,5^\circ$, $34,6^\circ$ que, segundo outros estudos, são atribuídos ao padrão de difração da celulose tipo I (OLIVEIRA et al., 2017, HALAL et al., 2015, JOHAR et al., 2012). A celulose I inclui duas fases cristalinas distintas, $I\alpha$ e $I\beta$. A celulose $I\alpha$ é amplamente encontrada na parede celular de algumas algas e bactérias, enquanto a celulose $I\beta$ é geralmente encontrada em tunicina e plantas superiores (WAN et al., 2019).

3.1.3 Análise térmica

O comportamento térmico da celulose e da nanocelulose foi analisado a partir da análise termogravimétrica e, para determinar as temperaturas de decomposição térmica, foi realizada a primeira derivada das curvas de TGA (Figuras 19ab).

No termograma de erva-mate (Figura 19a), foram observadas duas regiões sucintas de degradação térmica, em torno de 230 e 280 °C, as quais

estão relacionadas à degradação de polissacarídeos como pectina e hemicelulose presentes na erva-mate (MONDRAGON et al., 2014) . A terceira região, desse mesmo termograma, está relacionada à degradação da celulose e parte da lignina, também presente na erva-mate (ARRIETA et al., 2018; VALDÉS et al., 2016; RAYÓN et al., 2015).

Ao comparar os termogramas da celulose e da nanocelulose com o termograma de erva-mate, são observadas diferenças nas regiões de degradação, o que indica que os processos de isolamento foram bem conduzidos. Caso contrário, outras regiões de degradação térmica apareceriam. Em relação ao termograma da celulose, duas principais regiões de degradação térmica são observadas. A primeira região, em torno de 300 a 400 °C, está associada a compostos da decomposição de resíduos carbônicos de baixo peso molecular (OLIVEIRA et al., 2019b). A segunda região, em torno de 450 °C a 500 °C, está associada à degradação da lignina remanescente (KIM, EOM e WADA, 2010).

Quando é feita uma comparação entre os termogramas de celulose e nanocelulose, observa-se que a terceira região de degradação que aparece no termograma de celulose não está presente no termograma de nanocelulose, mostrando mais uma vez que o processo de isolamento de nanocelulose foi bem conduzido, ou seja, indicando que as frações lignocelulósicas foram eliminadas durante o processo de hidrólise ácida. Além disso, a nanocelulose apresentou um pico de degradação térmica em torno de 380 °C, o que leva à conclusão de que a nanocelulose obtida da erva-mate possui maior estabilidade térmica quando comparada à celulose (Figuras 19a e 19b). Vale ressaltar que tanto a celulose quanto a nanocelulose apresentaram altas temperaturas de degradação. Do ponto de vista industrial, altas temperaturas de degradação térmica são uma vantagem, pois a maior parte dos processamentos utiliza altas temperaturas, principalmente no setor de embalagens de alimentos. Portanto, essas matérias-primas (celulose e nanocelulose) obtidas da erva-mate apresentam potencial como agente de reforço de bases orgânicas para matrizes poliméricas.

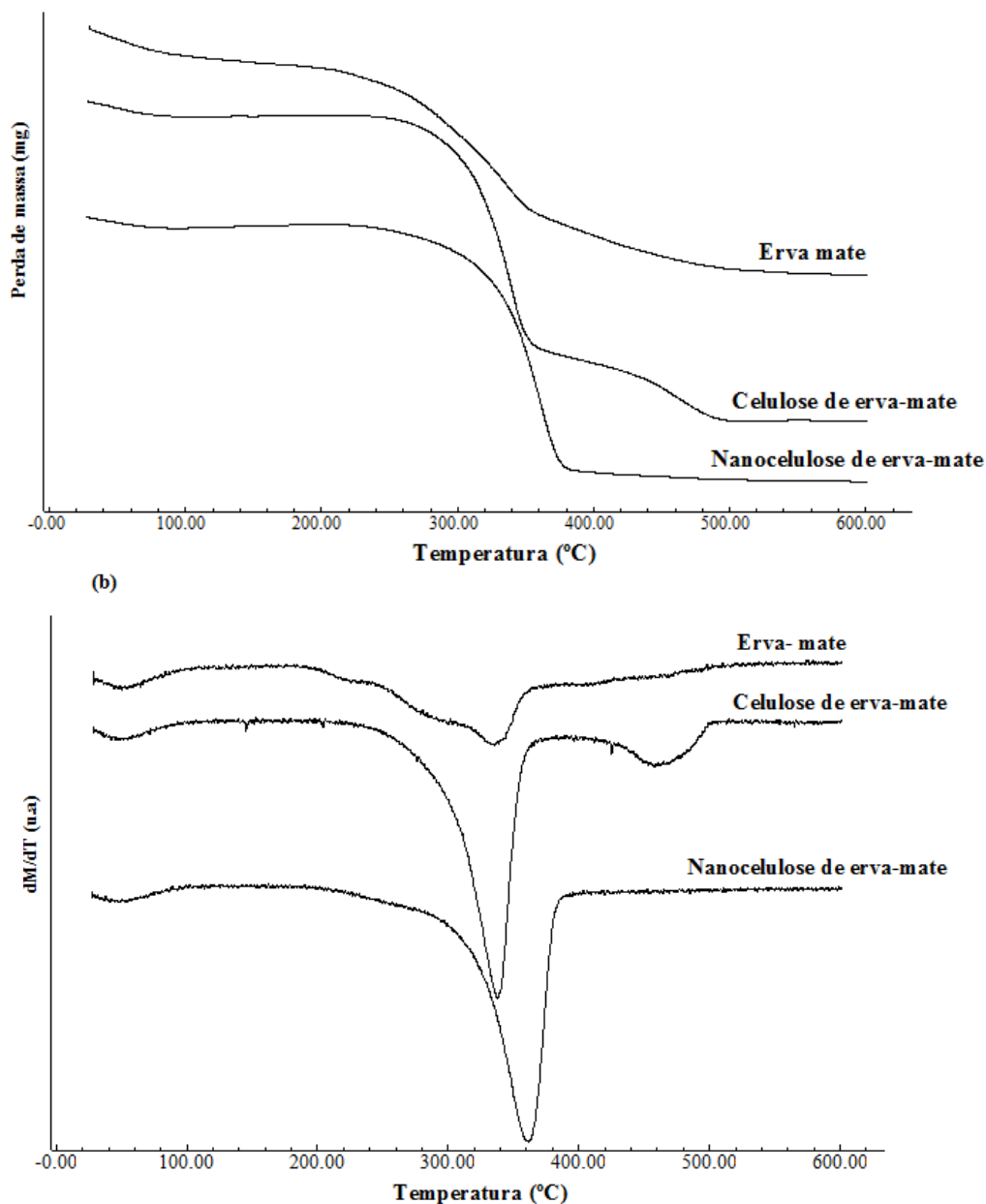


Figura 19- Análise termogravimétrica (TGA) (a) e sua primeira derivado (DTG) (b) da erva-mate, celulose e nanocelulose de erva-mate.

3.1.4 Morfologia da nanocelulose

A nanocelulose foi obtida com sucesso a partir da hidrólise ácida da celulose da erva-mate, como observado pelas imagens TEM (Figura 20). A morfologia é típica de celulose nanocristalina, as quais são caracterizadas como regiões que crescem sob condições controladas de hidrólise ácida (DUFRESNE, 2013; DASH, LI e RAGAUSKAS, 2012).

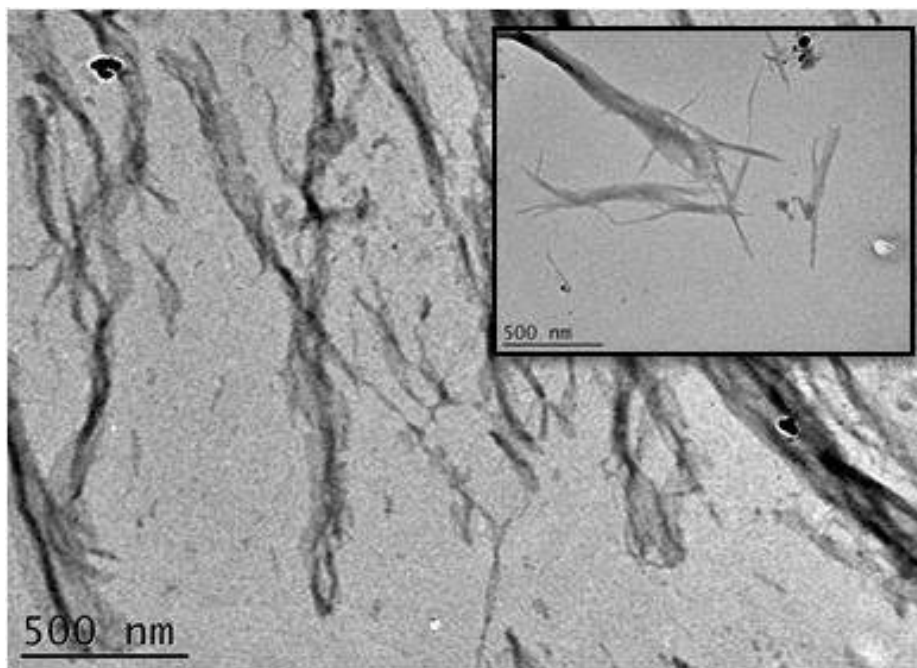


Figura 20- Morfologia da nanocelulose de erva-mate.

No entanto, a morfologia celulose nanocristalina depende da fonte de celulose e das condições de hidrólise. Segundo Grishkewich et al. (2019), a nanocelulose pode ser produzida usando vários ácidos, que influenciam sua estabilidade coloidal. Ao usar ácido sulfúrico, como é o caso do presente estudo, é produzida nanocelulose com cargas negativas em sua superfície, o que induz repulsão eletrostática, produzindo uma dispersão coloidal altamente estável. De acordo com Kargarzadeh et al., (2018), o uso de nanocelulose na produção de aerogel tem sido promissor, uma vez que a nanocelulose, impacta na morfologia de aerogéis, ajudando na formação de rede porosa e emaranhados de cadeia.

3.2 Caracterização dos aerogéis bioativos

3.2.1 Morfologia

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxilia na caracterizar e visualização de compósitos celulósicos. A adição desses materiais pode afetar a resistência geral e as propriedades de um determinado compósito (KRISHNAMACHARI, HASHAIKEH e TINER, 2011). A estrutura interna dos aerogéis preparados a partir das três diferentes formulações, conforme listado na Tabela 1, foi analisada por MEV (Figura 20b-d).

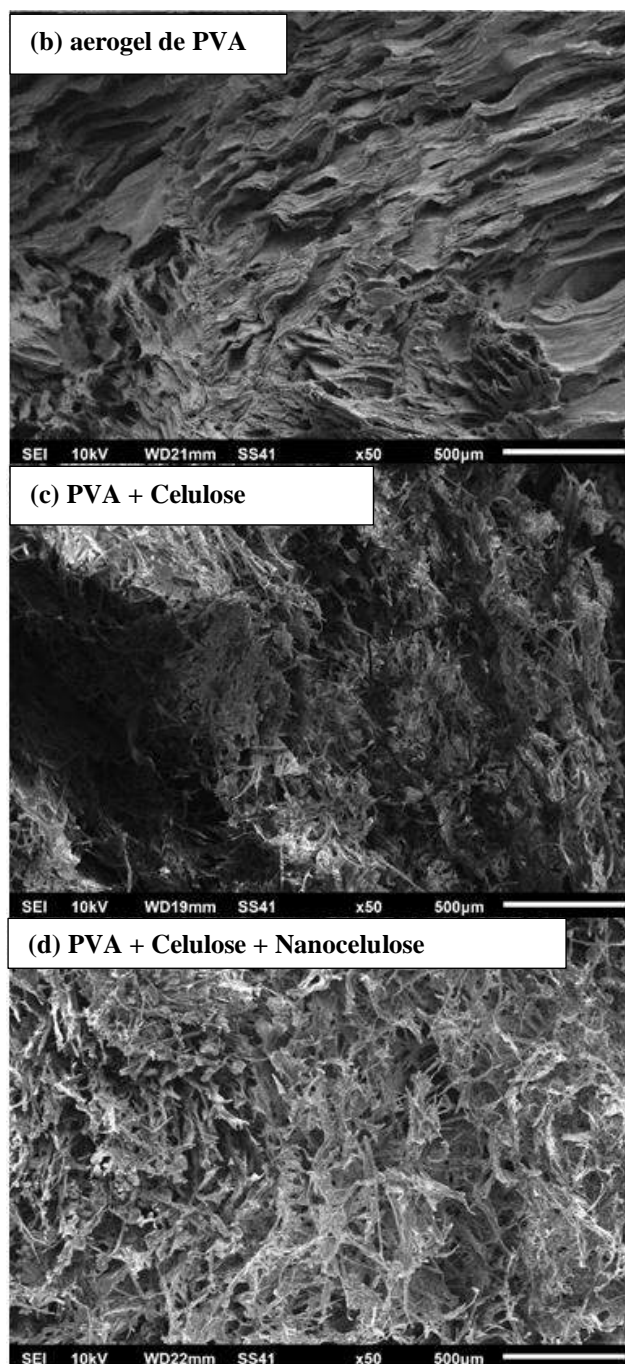


Figura 21- Morfologia dos aerogéis com PVA (b), PVA e celulose (c) e PVA, celulose / nanocelulose (d).

Foi observado um emaranhado de materiais celulósicos nas matrizes poliméricas (Figura 21 a-c). Em geral, os aerogéis apresentaram estrutura homogênea, sem separação das fases poliméricas e com morfologias semelhantes a outros estudos de nosso grupo de pesquisa relatados na literatura (OLIVEIRA et al., 2017; 2019a; 2019b). No entanto, ao observar os

aerogéis individualmente, são observadas alguma diferenças. No aerogel do PVA puro, foi observada uma estrutura mais compacta e, conseqüentemente, menos porosa (Figura 21a). Nos aerogéis elaborados com PVA e celulose (Figura 21b) e PVA/ celulose / nanocelulose (Figura 21c), foram observadas estruturas de rede tridimensional, interconectadas, e mais porosas. Porém aerogéis com PVA/celulose/nanocelulose apresentaram rede tridimensional mais organizada quando comparados aos demais (Figuras 21 a,b,c).

Segundo Esquivel-Castro et al. (2018), a estrutura do aerogel com materiais celulósicos é tipicamente uma rede porosa de orientação aleatória que é afetada pela combinação de sua matéria-prima. Os mesmos autores indicam que a morfologia é um fator que influencia a cinética de liberação de compostos. Na literatura, estudos mostram que a incorporação de nanocelulose na matriz de aerogel promove melhorias na capacidade de absorção de água, uma vez que aerogéis com poros pequenos e interconectados criam canais preferenciais que permitem o movimento da água através da matriz por capilaridade. Além disso, a incorporação de nanocelulose na matriz de aerogel pode aumentar o número de grupos hidrofílicos, o que facilita a difusão de líquidos na matriz de aerogel (SPAGNOL et al., 2012; OLIVEIRA et al. 2017; 2019a; 2019b).

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR foi realizada para avaliar a interação do EEM na matriz dos aerogéis (Figura 22).

O espectro de EEM apresentou banda larga em torno de 3489 e 3100 cm^{-1} (destacado em vermelho), que está presente na mesma intensidade nos aerogéis bioativos (Figura 22). Essa banda está relacionada à contribuição das vibrações do estiramento O-H de diferentes sistemas químicos, os quais são característicos de extratos polifenólicos (GULLÓN et al., 2018; GRASEL, FERRÃO e WOLF, 2016; KUMAR et al., 2013). A região em 1700-600 cm^{-1} corresponde à região “*finger print*” do EEM (GULLÓN et al., 2018), que foi encontrada nos espectros de EEM e da mesma forma nos espectros dos aerogéis bioativos. A banda em torno de 1172 cm^{-1} que aparece no EEM e nos

aerogéis bioativos é atribuída ao estiramento de CO dos grupos éster e à flexão de C-OH presente em extratos aquosos de erva-mate (CHANG-BRAVO, LOPEZ-CORDOBA e MARTINO, 2014). As semelhanças observadas entre as bandas de EEM e os aerogéis bioativos sugerem que houve de fato a incorporação de EEM na matriz de aerogéis.

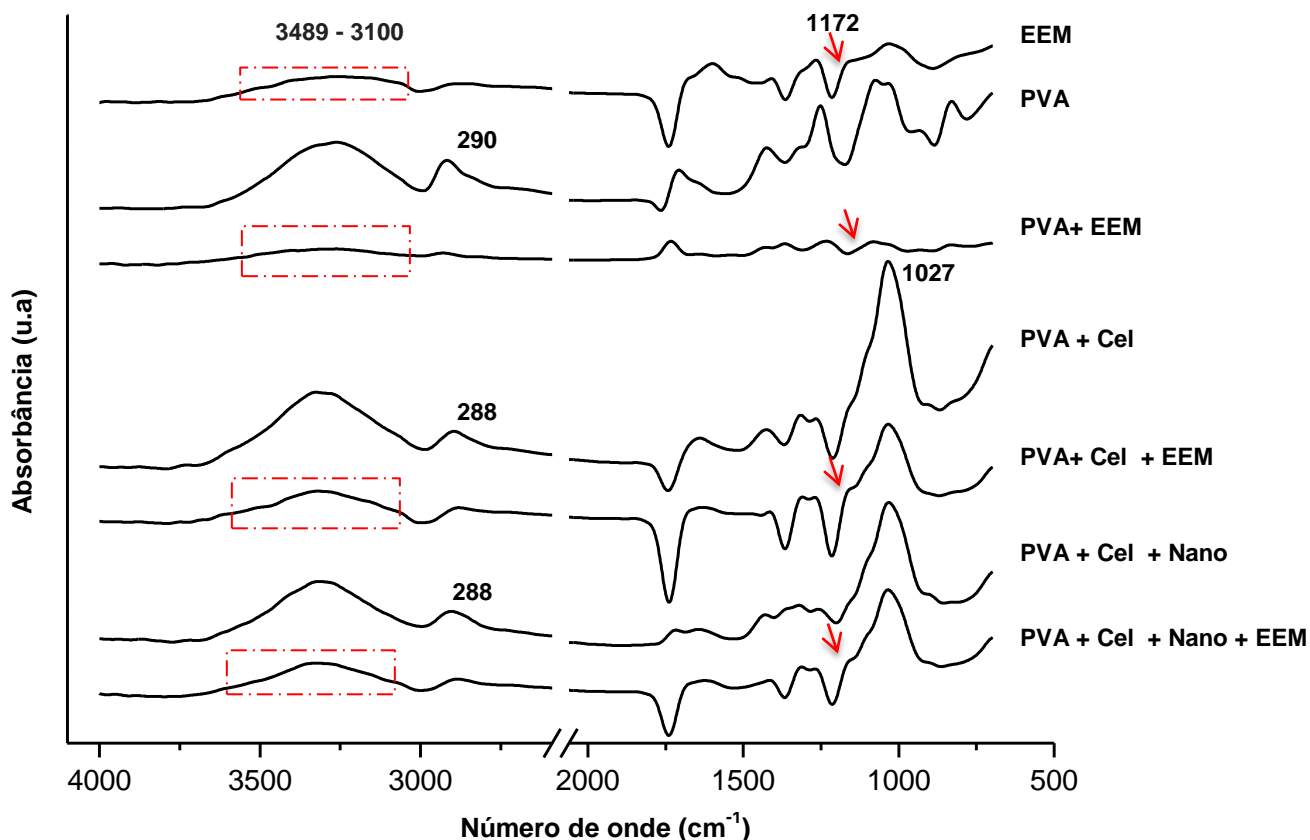


Figura 22- Espectros de FT-IR dos aerogéis com e sem bioativo. PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: nanocelulose; EEM: extrato de erva-mate.

Em relação aos aerogéis sem adição de EEM (Figura 22), estes apresentaram espectros de FT-IR típicos de substratos celulósicos, com bandas fortes em torno de 2900 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} , associados às vibrações dos C-H e C-1 Grupos O-C de unidades de glicose, respectivamente. Vale ressaltar que a banda em torno de 2900 cm^{-1} , que aparece no puro PVA, também aparece sucintamente deslocada para um comprimento de onda mais baixo (cerca de 2885 cm^{-1}) nos aerogéis, o que, de acordo com Trovatti et al., (2018), indica menores interações hidrofílicas entre celulose e PVA.

3.2.3 Cristalinidade relativa (CR)

A cristalinidade relativa (CR) é um parâmetro fortemente associado às propriedades físico-químicas dos aerogéis de celulose, como estabilidade térmica, capacidade de dissolução e higroscopicidade (WAN et al., 2019). Por esse motivo, os aerogéis bioativos elaborados no presente estudo foram caracterizados através de seu padrão de difração de raios-X e CR (Figura 23).

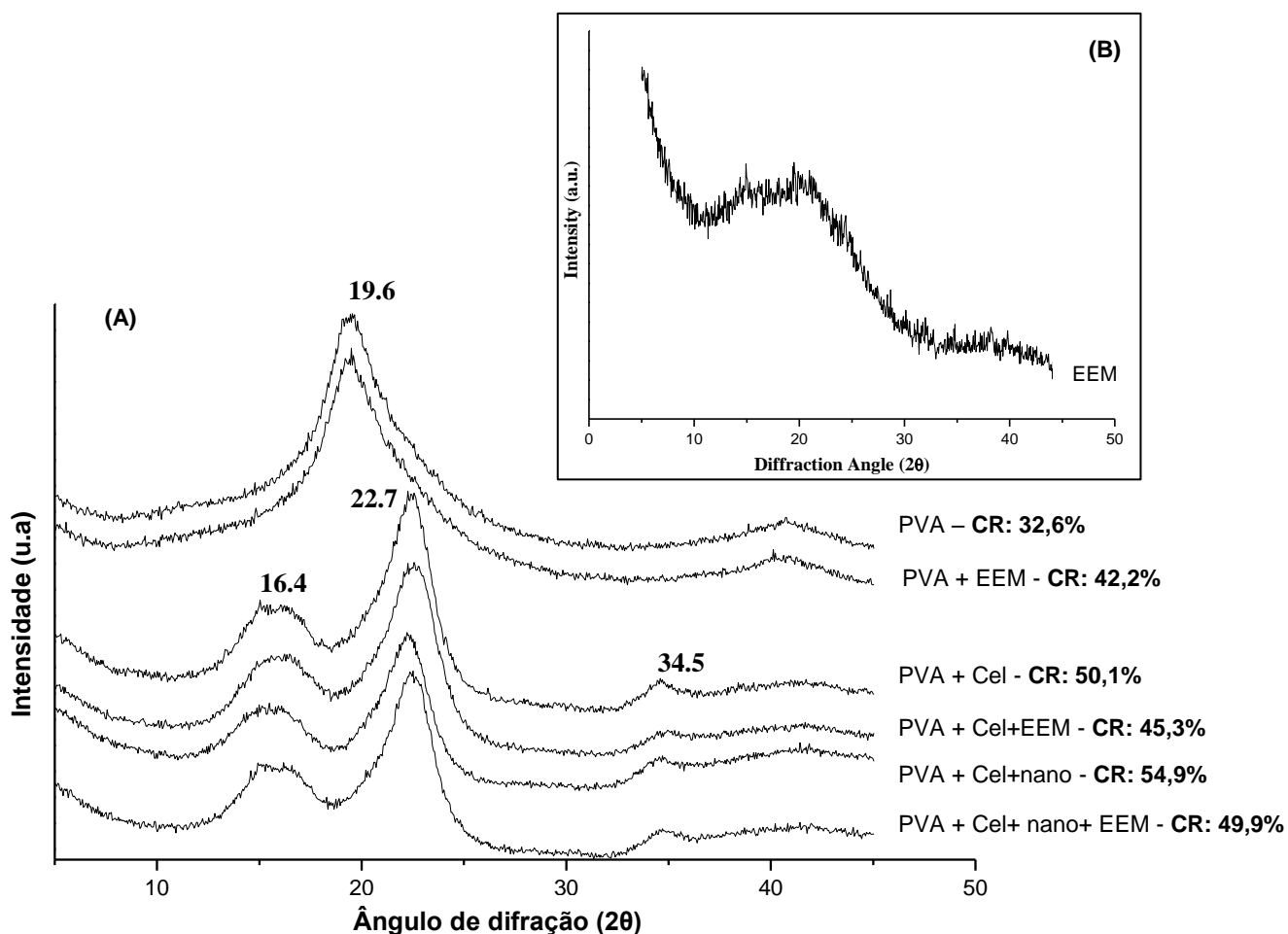


Figura 23- Padrão de difração de raios X dos aerogéis com e sem bioativo (A). Padrão de difração de raios X do EEM (B). CR: cristalinidade relativa; PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: nanocelulose; EEM: extrato de erva-mate.

O padrão de difração de raios-X dos aerogéis de PVA puro e PVA com EEM apresentou um pico característico em $20,2^\circ$, o que não é observado no difratograma dos aerogéis de celulose e nanocelulose. Em relação ao padrão de difração dos aerogéis bioativos da celulose e celulose/nanocelulose, estes

apresentaram três picos em torno de 16,4°, 22,7° e 34,5° correspondentes aos planos (101), (002) e (040), característicos da celulose tipo I (WAN et al., 2018), conforme discutido para as matérias-primas na seção 3.1.2.

Os aerogéis bioativos apresentaram menores valores de CR quando comparados aos aerogéis com celulose e nanocelulose sem adição de EEM, o que pode estar associado a baixa cristalinidade relativa do EEM (22,6%). O contrário foi observado no caso de aerogel bioativo elaborado apenas com PVA e EEM, isso pode estar associado ao fato de que o PVA é um tipo de polímero hidrofílico sintético que pode gerar um aerogel físico por ciclos de congelamento e descongelamento devido à formação de cristalitos, atuando em sinergia com o EEM e favorecendo o aumento da cristalinidade.

No entanto, é importante notar que todas as formulações de aerogéis com celulose ou celulose/nanocelulose apresentaram valores de CR mais altos quando comparados aos aerogéis feitos com PVA puro (Figura 23). De acordo com outros estudos, os aerogéis adicionados de material celulósico mostraram um aumento na cristalinidade relativa, que conseqüentemente altera as propriedades de absorção e liberação de compostos (OLIVEIRA et al., 2019a; 2019b). De acordo com Wan et al. (2019), as matérias-primas utilizadas na preparação de aerogéis têm um efeito significativo sobre as macro/micro-performances, e é fundamental estudar as propriedades físico-químicas das matérias-primas antes de preparar os aerogéis.

3.2.4 Análise térmica

A estabilidade térmica dos aerogéis é apresentada na Figura 24a. Para determinar as temperaturas de decomposição térmica, foi realizada a curva de primeira derivada (DTG) (Figura 24b). Essas análises são tipicamente usadas para o estudo da estabilidade térmica de aerogéis (WAN et al., 2019).

O termograma do EEM apresentou a primeira região de degradação térmica, em torno de 200 °C, o que segundo Jaramillo et al. (2016), está associado à degradação de compostos de baixo peso molecular do EEM. A segunda região em torno de 330 °C é atribuída à degradação de compostos com características mais complexas, como os derivados da lignina (ARRIETA et al., 2018; GULLÓN et al., 2018). Em relação aos termogramas de aerogel, observou-se que os picos de degradação térmica são semelhantes às suas

respectivas matérias-primas, mas em geral apresentou degradação térmica em torno de 350 °C para os aerogéis de celulose ou celulose / nanocelulose com e sem EEM o que pode ser associado à pirólise da celulose (WAN et al., 2019).

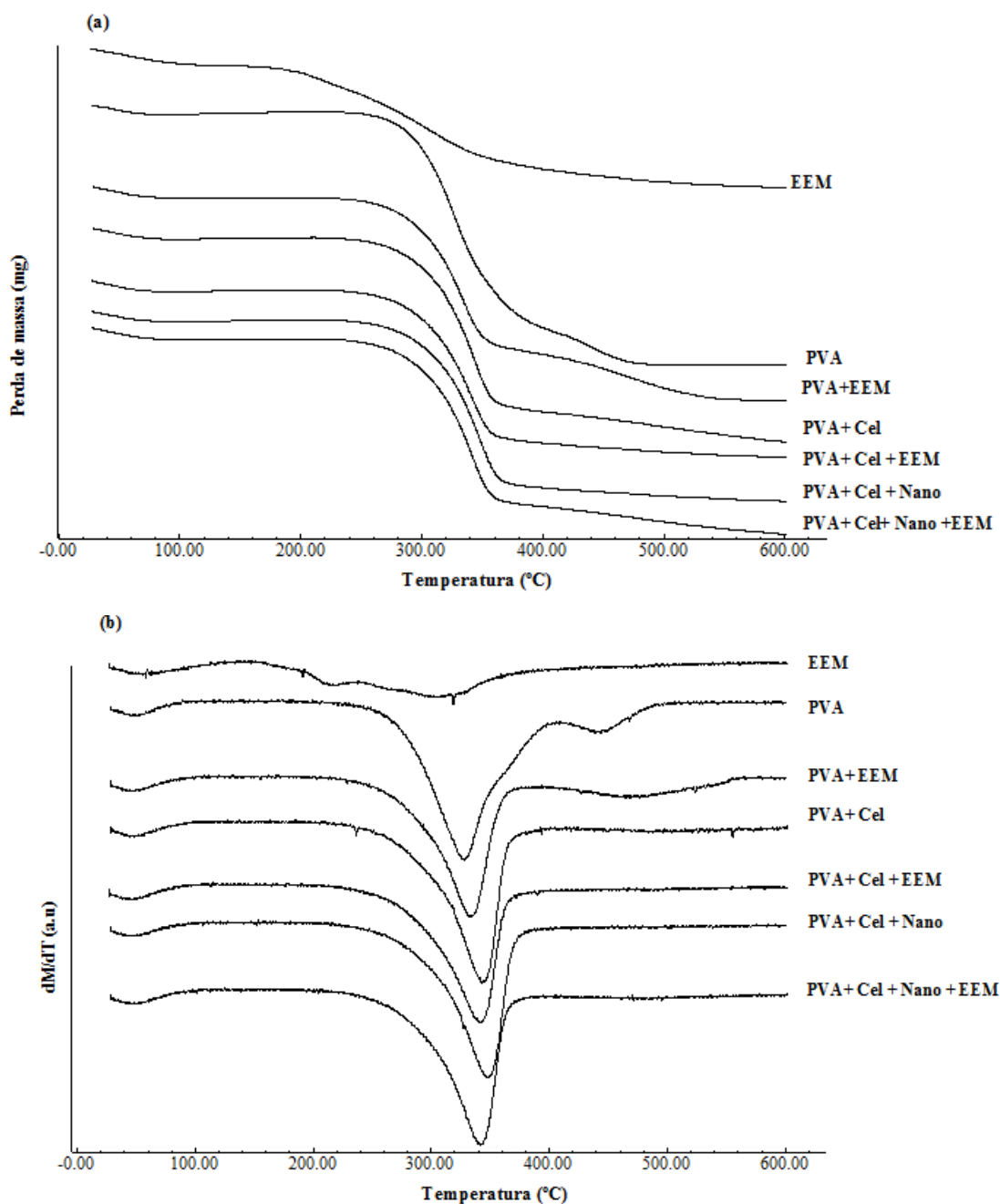


Figura 24- Análise termogravimétrica (TGA) (a) primeira derivada (DTG) (b) dos aerogéis com e sem bioativos. PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: nanocelulose; EEM: extrato de erva-mate.

Os aerogéis bioativos contendo EEM apresentaram menores temperaturas de degradação térmica quando comparados aos aerogéis sem a adição de EEM (Figura 24). Mesmo assim, é possível sugerir que a matriz dos aerogéis oferece proteção contra a degradação térmica em temperaturas

abaixo de 200 °C, uma vez que o EEM, quando analisado sozinho, tem seu início de degradação a 180 °C.

3.2.5 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos aerogéis foi analisada para verificar como os aerogéis atuam como absorvedores de água após 24 horas (Figura 25). A capacidade de absorção após 24 h de imersão em água dos aerogéis feitos com PVA puro foi de 422,0%, correspondendo ao menor valor quando comparado aos aerogéis com celulose e com cellulose/nanocelulose que apresentaram capacidade de absorção de água de 1319,3% e 1870,5%, respectivamente (Figura 25) Os aerogéis são conhecidos por suas baixas densidades e alta área superficial, o que lhes confere alta capacidade de absorção (MI et al., 2018).

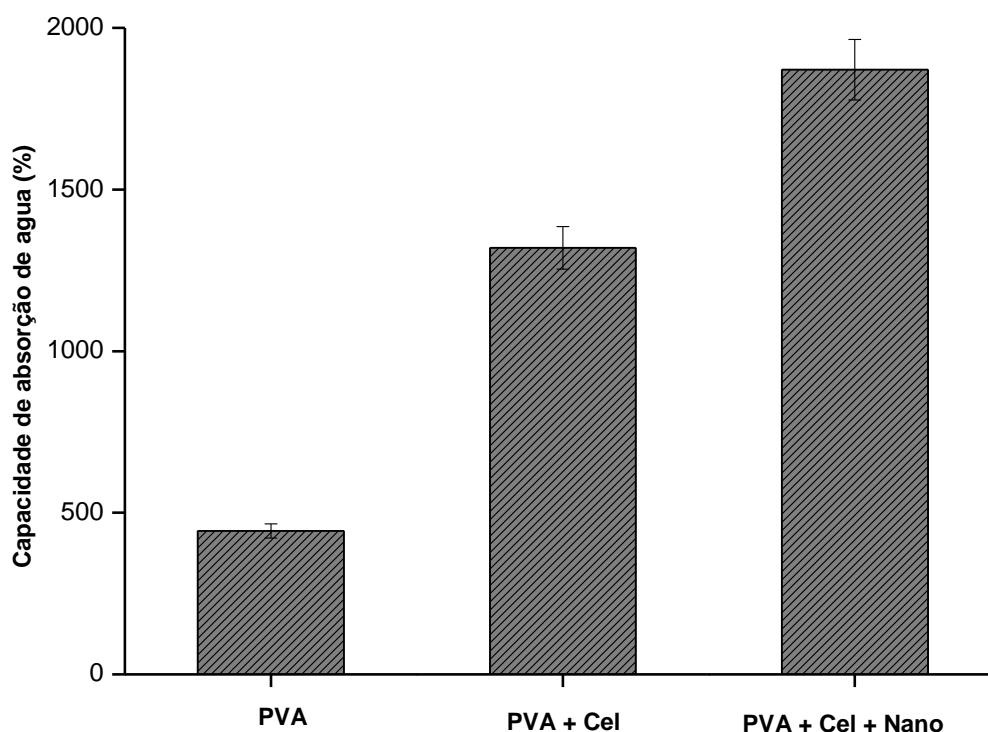


Figura 25- Absorção de água de aerogéis preparados com PVA, PVA e celulose e PVA e celulose / nanocelulose.

A maior capacidade de absorção de água dos aerogéis elaborados com celulose e celulose/nanocelulose pode estar relacionada ao fato de os aerogéis celulósicos apresentarem uma grande área superficial e alta porosidade, que

contribuem para a capacidade de carga de moléculas bioativas e alta capacidade de absorção (WAN et al., 2019). A capacidade de absorção dos aerogéis está associada a uma estrutura 3D porosa que fornece canais de permeabilidade e absorção de água (ESQUIVEL-CASTRO et al., 2019).

Além disso, é possível sugerir que os aerogéis com celulose/nanocelulose tenham suas redes de microestrutura de poros mais abertas, que podem absorver mais água, como pode ser visto nas imagens SEM (Figura 21 a-c). Assim, os aerogéis mantêm sua integridade intacta por mais tempo, devido a um ligeiro aumento na hidrofobicidade, o que consequentemente pode permitir a absorção de água através dos capilares formados (MADYAN e FAN, 2019).

Por outro lado, a menor capacidade de absorção de água do aerogel feito com PVA puro (Figura 25) pode estar relacionada ao fato de que, quando em contato com a água, suas estruturas fracas de rede colapsam e, consequentemente, absorvem menos água. A partir desses resultados, é possível sugerir que os aerogéis elaborados no presente estudo apresentam potencial como absorvedores de umidade para uso em embalagens de alimentos. Além disso, é importante enfatizar que a adição de celulose e principalmente de nanocelulose de erva-mate em aerogéis teve uma influência positiva na absorção de água.

3.2.6 Atividade antioxidante dos aerogéis bioativos

Para verificar a bioatividade dos aerogéis, foi realizada a análise da atividade antioxidante (Figura 26). Apesar da diminuição da atividade antioxidante nos aerogéis bioativos em relação ao EEM puro, o processo de obtenção dos aerogéis, ou seja, a reticulação física (congelamento-descongelamento) e o processo de liofilização não foram capazes de causar danos ao atividade antioxidante dos extratos.

De acordo com Gullón et al. (2018), os produtos de erva-mate são compostos predominantemente de compostos polifenólicos, xantinas, alcalóides, saponinas de flavonóides, polissacarídeos, proteínas, minerais e vitaminas. Como a erva-mate possui uma composição rica nestes compostos, estudos atribuem o consumo de erva-mate a uma possibilidade efetiva de

fornecer antioxidantes com ação contra os radicais livres (DE MEJÍA et al., 2010).

Portanto, é possível sugerir que o EEM carregado em matrizes poliméricas, como nos aerogéis celulósicos, apresenta grande potencial para a formulação de nutracêuticos e conservantes de alimentos uma vez que esses mantêm sua atividade antioxidante.

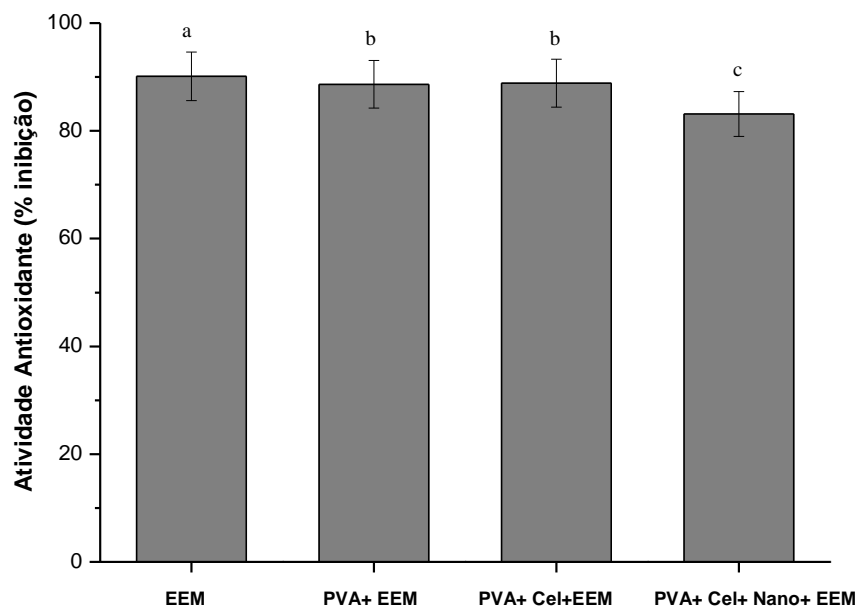


Figura 26- Atividade antioxidante do EEM e dos aerogéis bioativos. EEM: extrato de erva-mate; PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: nanocelulose.

3.2.7 Liberação *in vitro* de EEM a partir de aerogéis bioativos

O perfil de liberação do EEM foi avaliado nos meios simulantes de alimentos hidrofílicos (10% de etanol) e alimentos hidrofóbicos (etanol de 50%), conforme mostrado nas Figuras 26a-b, respectivamente. Nos dois meios, o EEM foi liberado da matriz dos aerogéis de celulose e celulose/nanocelulose de forma lenta e gradual. Entretanto, os aerogéis elaborados somente com PVA não mantiveram sua estrutura nos meios com 10% e 50% de etanol, promovendo uma rápida liberação do composto bioativo.

No meio simulante de alimentos hidrofílicos (etanol a 10%, Figura 26a), o aerogel com celulose/nanocelulose apresentou melhores características de liberação global, além de manter sua estrutura por aproximadamente 50 h, liberando lentamente o EEM de sua matriz.

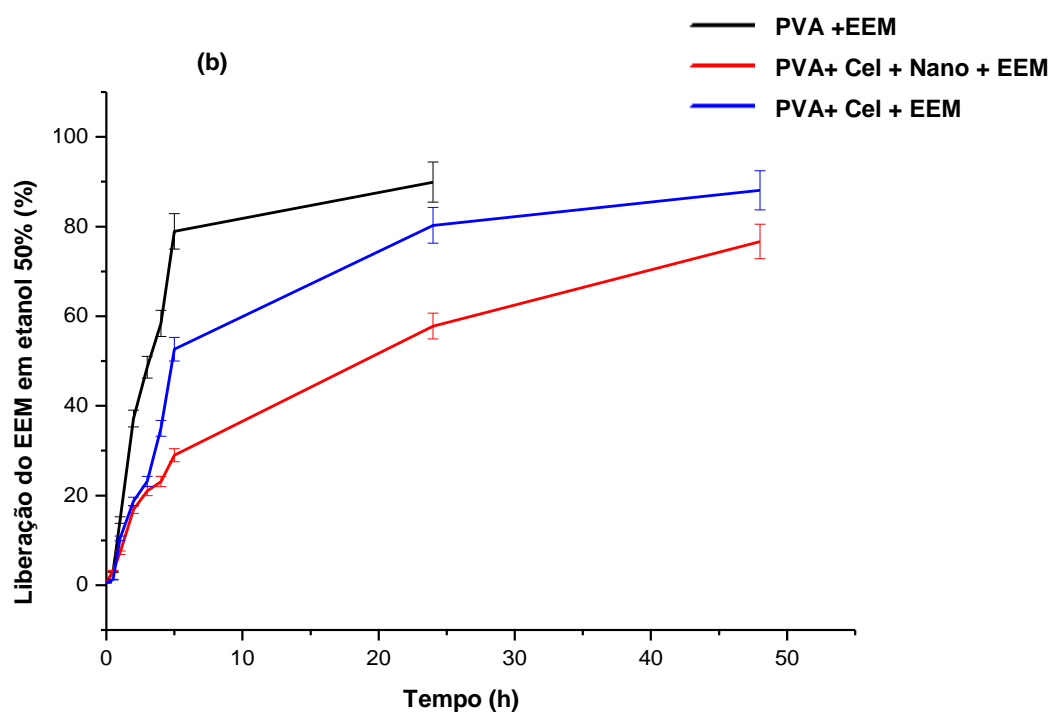
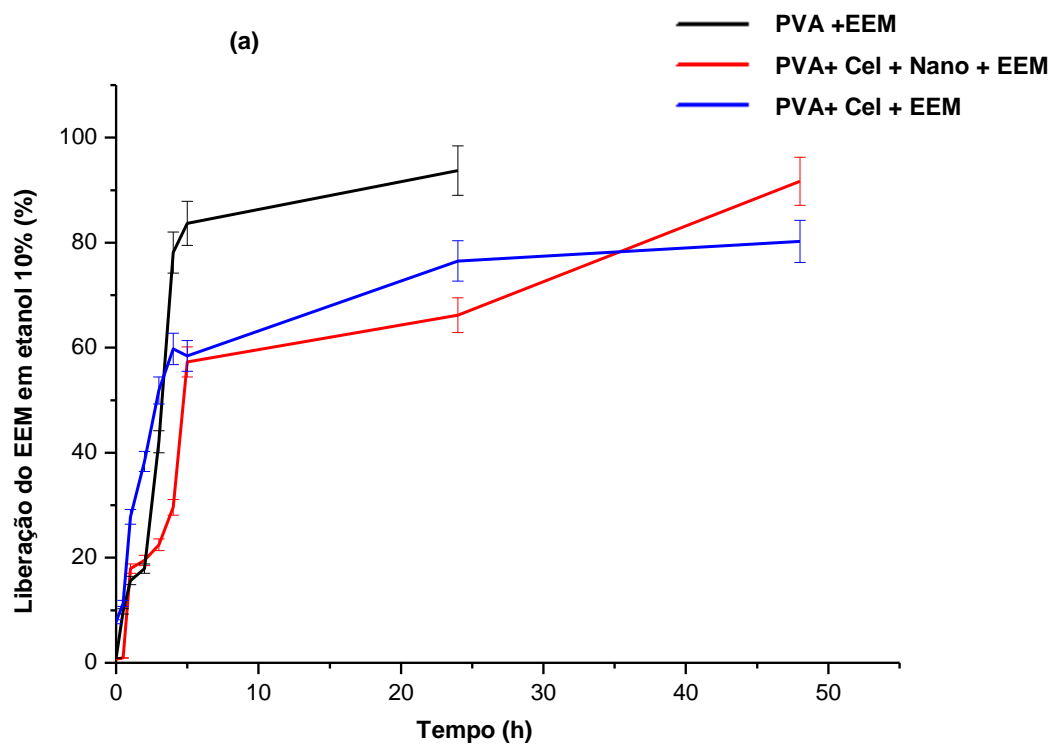


Figura 27- Liberação *in vitro* de EEM a partir de aerogéis em meios simulantes de alimentos hidrofílicos (a) e hidrofóbicos (b). EEM: extrato de erva-mate; PVA: álcool polivinílico; Cel: celulose; Nano: nanocelulose.

Por outro lado, o aerogel com celulose apresentou melhor cinética de liberação no meio simulante de alimentos hidrofóbicos (etanol a 50%, Figura 26b). A área superficial específica é um dos parâmetros mais importantes que controlam a taxa de dissolução dos compostos e sua absorção. Como os aerogéis possuem uma extensa área de superfície, espera-se que o composto carregado em sua matriz apresente propriedades de liberação lenta e gradual, o que é interessante na preservação de alimentos e no mecanismo de uma embalagem ativa.

De acordo com Dai et al. (2018), em aerogéis com caráter hidrofílico, há uma rápida taxa de liberação de compostos (como pode ser observado no aerogéis feitos somente com PVA), principalmente devido ao colapso de sua estrutura em solução aquosa devido à tensão gerada dentro do poros.

Em contraste, os aerogéis hidrofóbicos têm uma taxa de liberação mais lenta. Segundo Bora et al. (2018), a seleção do material de encapsulamento é de grande importância para uma liberação adequada e segura do material do núcleo na matriz alimentar. Além disso, é necessário selecionar o biomaterial apropriado para facilitar a liberação em diferentes sistemas alimentares e realizar a atividade biológica esperada.

Vale ressaltar que os aerogéis reforçados com celulose de erva-mate e nanocelulose, apesar de apresentarem diferentes cinéticas de liberação nos diferentes meios simulantes de alimentos, apresentaram liberação lenta e gradual, principalmente quando comparados aos aerogéis elaborados somente com PVA. Portanto, aerogéis de celulose e nanocelulose de erva-mate mostraram grande potencial para serem utilizados como veículo de entrega de EEM em embalagens de alimentos.

4. Conclusão

A partir da erva-mate, foi possível obter celulose e nanocelulose por hidrólise ácida. Os materiais celulósicos obtidos no presente estudo apresentaram alta cristalinidade e alta temperatura de degradação, o que se mostrou favorável à aplicação em uma matriz polimérica, como os aerogéis. Aerogéis preparados a partir de celulose e nanocelulose de erva-mate apresentaram alta capacidade de absorção o qual é um parâmetro essencial

para a aplicação como absorvedores de água em embalagens de alimentos. Além disso, aerogéis de celulose e nanocelulose, quando adicionados ao composto bioativo (EEM), apresentaram alta atividade antioxidante e liberação gradual de compostos em meios simulantes de alimentos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Aerogéis de celulose de erva-mate são mais indicados como matriz de liberação do EEM para alimentos hidrofóbicos, enquanto aerogéis de nanocelulose de erva-mate são mais indicados como matriz de liberação de EEM para alimentos hidrofílicos. O presente estudo, além de contribuir com dados quantitativos e qualitativos para pesquisas no campo de materiais celulósicos de fonte orgânica, apresentou dados para as áreas de preservação de alimentos e embalagens ativas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foram elaborados aerogéis bioativos a partir da valorização de duas matérias primas: algas *Gelidium sesquipedale* e erva-mate. Foi possível verificar que os materiais celulósicos extraídos das diferentes fontes apesar de apresentarem características morfológicas e de cristalinidade diferentes, quando incorporado na matriz dos aerogéis promoveram melhoras nas propriedades de absorção e de liberação de compostos bioativos. Também foi verificado que os diferentes extratos apresentaram propriedades de interesse para aplicações na área de conservação de alimentos, apresentando potencial para utilização como aditivos em alimentos.

Como trabalho futuro, devido a potencialidade para utilização em em embalagens de alimentos, segue-se a aplicação *in situ* dos aerogéis bioativos na conservação de carnes.

REFERÊNCIAS

ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current opinion in biotechnology**, v.39, p.76-88, 2016.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p. 1468-1475, 2011.

ADACHI, I. Status of high-quality silica aerogel radiators. Nuclear Instruments and Methods. **Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, 2019.

AGNIHOTRI, N.; MISHRA, R.; GODA, C.; ARORA, M. Microencapsulation e a novel approach in drug Delivery: A review. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.2, p.1-20, 2012.

ALEHOSSEINI, A., DEL PULGAR, E. M. G.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; MARTÍNEZ-SANZ, M.; FABRA, M. J.; SANZ, Y; LOPEZ-RUBIO, A. Unpurified Gelidium-extracted carbohydrate-rich fractions improve probiotic protection during storage. **LWT**, v.96, p.694-703, 2018.

ALVAREZ-GÓMEZ, F.; KORBEE, N.; & FIGUEROA, F. L. Analysis of antioxidant capacity and bioactive compounds in marine macroalgal and lichenic extracts using different solvents and evaluation methods. **Ciencias marinas**,v.42, p.271-288, 2016.

ANDERSON, A. M.; CARROLL, M. K. Hydrophobic silica aerogels: review of synthesis, properties and applications. **Aerogels handbook**, Springer, New York, NY, p. 47-77, 2011.

ARMISEN, R.; GALATAS, F. Production, properties and uses of agar. Production and utilization of products from commercial seaweeds. **FAO Fisheries Technical Paper**, v.288, p.1-57, 1987

ARRIETA, M. P.; PEPONI, L.; LÓPEZ, D.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Recovery of yerba-mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films. **Industrial Crops and Products**, v.111, p.317-328, 2018.

ARRUEBO, M. Drug delivery from structured porous inorganic materials. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v.4, p.16-30, 2012.

ARVIZU-HIGUERA, D. L.; RODRÍGUEZ-MONTESINOS, Y. E.; MURILLO-ÁLVAREZ, J. I.; MUÑOZ-OCHOA, M.; HERNÁNDEZ-CARMONA, G. Effect of

- alkali treatment time and extraction time on agar from *Gracilaria vermiculophylla*. **Journal of Applied Phycology**, v.20, p.515-519, 2008.
- ARVIZU-HIGUERA, D. L.; RODRÍGUEZ-MONTESINOS, Y. E.; MURILLO-ÁLVAREZ, J. I.; MUÑOZ-OCHOA, M.; HERNÁNDEZ-CARMONA, G. Effect of alkali treatment time and extraction time on agar from *Gracilaria vermiculophylla*. **Nineteenth International Seaweed Symposium. Springer, Dordrecht**, p.65-69, 2007.
- ATEF, M.; REZAEI, M.; BEHROOZ, R. Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.70, p.537-544, 2014.
- BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P. Relationship between lignin structure and delignification degree in *Pinus pinaster* kraft pulps. **Bioresource technology**, v. 99, p. 2349-2356, 2008.
- BARAHONA, T.; CHANDÍA, N. P.; ENCINAS, M. V.; MATSUHIRO, B.; ZÚÑIGA, E. A. Antioxidant capacity of sulfated polysaccharides from seaweeds. A kinetic approach. **Food Hydrocolloids**, v.25, p.529-535, 2011
- BASU, A.; LUCAS, E. A. Mechanisms and effects of green tea on cardiovascular health. **Nutrition Reviews**, v.65, p.361–375, 2007.
- BENITO-GONZÁLEZ, I.; MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A. Potential of lignocellulosic fractions from *Posidonia oceanica* to improve barrier and mechanical properties of bio-based packaging materials. **International journal of biological macromolecules**, v. 118, p. 542-551, 2018.
- BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International journal of biological macromolecules**, v.129, p.750-777 2018.
- BI, H.; YIN, Z.; CAO, X.; XIE, X.; TAN, C.; HUANG, X.; LU, X. Carbon fiber aerogel made from raw cotton: a novel, efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. **Advanced Materials**, v.25, p.5916-5921, 2013.
- BORA, A.F.M.; MA, S.; LI, X.; LIU, L. Application of microencapsulation for the safe delivery of green tea polyphenols in food systems: Review and recent advances. **Food Research International**, v.105, p.241-249, 2018.
- BRACESCO, N.; SANCHEZ, A. G.; CONTRERAS, V.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v.136, p.378-384, 2011.
- BRASILEIRO, L.B., COLODETTE, J.L., PILÓ-VELOSO, D.; A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v.24, p.819-829, 2001.
- BRAVO, L., GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity

compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v.40, p. 393-405, 2007,

BROCK, S. L.; YU, H. Chalcogenide aerogels. In: **Aerogels Handbook**. Springer, New York, NY., p. 367-384, 2011.

CHANG, C.; ZHANG, L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p. 40-53, 2011.

CHANG-BRAVO, L.; LOPEZ-CORDOBA, A.; MARTINO, M. Biopolymeric matrices made of carrageenan and corn starch for the antioxidant extracts delivery of Cuban red propolis and yerba-mate. **Reactive and Functional Polymers**, v.85, p.11-19, 2014.

CHAO, J.; WANG, H.; ZHAO, W.; ZHANG, M.; ZHANG, L. Investigation of the inclusion behavior of chlorogenic acid with hydroxypropyl-cyclodextrin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.50, p.277-282, 2011.

CHEN, C. W.; HO, C. T. Antioxidant properties of polyphenols extracted from green and black teas. **Journal of FoodLipids**, v.2, p.35-46, 1995.

CHEN, H. M.; ZHENG, L.; YAN, X. J. The preparation and bioactivity research of agaro-oligosaccharides. **Food Technology and Biotechnology**, v.43, p.29-36, 2005.

CHEN, W.; FU, X.; GE, W.; XU, J.; JIANG, M. Microencapsulation of bisneopentyl glycol dithiopyrophosphate and its flame retardant effect on polyvinyl alcohol. **Polymer Degradation and Stability**, v.102, p.81-87, 2014.

CHEN, Y. W.; LEE, H. V.; JUAN, J. C.; PHANG, S. M. Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p.1210-1219, 2016.

CHIRAYIL, C. J.; JOY, J.; MATHEW, L.; MOZETIC, M.; KOETZ, J.; THOMAS, S. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. **Industrial Crops and Products**, v.59, p.27-34, 2014.

CIANCIA, M.; QUINTANA, I.; CERESO, A. S. Overview of anticoagulant activity of sulfated polysaccharides from seaweeds in relation to their structures, focusing on those of green seaweeds. **Current medicinal chemistry**, v.17, p.2503-2529, 2010.

COLETTI, A.; VALERIO, A.; VISMARA, E. *Posidonia oceanica* as a renewable lignocellulosic biomass for the synthesis of cellulose acetate and glycidyl methacrylate grafted cellulose. **Materials**, v.6, p.2043-2058, 2013.

COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. 2011. 10/2011/EC.

CÓRDOBA, A. L.; DELADINO, L.; MARTINO, M. Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. **Carbohydrate polymers**, v.95, p.315-323, 2013.

CORREA, V. G.; GONÇALVES, G. A.; DE SÁ-NAKANISHI, A. B.; FERREIRA, I. C.; BARROS, L.; DIAS, M. I.; PERALTA, R. M. Effects of in vitro digestion and in vitro colonic fermentation on stability and functional properties of yerba mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) beverages. **Food chemistry**, v.237, p.453-460, 2017.

COSTAMAGNA, M. S.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; ZAMPINI, I. C.; ALBERTO, M. R.; PÉREZ, J.; LÓPEZ-RUBIO, A.; ISLA, M. I. Microencapsulated chañar phenolics: A potential ingredient for functional foods development. **Journal of Functional Foods**, v.37, p.523-530, 2017.

DAGLIA, M. Polyphenols as antimicrobial agents. **Current Opinion in Biotechnology**, v.23, p.174-181, 2012.

DAI, L.; CHENG, T.; DUAN, C.; ZHAO, W.; ZHANG, W.; ZOU, X.; ASPLERC, J., NI, Y. 3D printing using plant-derived cellulose and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p.71-86, 2018.

DASH, R.; LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Cellulose nanowhisker foams by freeze casting. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p.789-792, 2012.

DE CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba-mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chemistry**, v.103, p.1159-1167, 2007.

DE MEJÍA, E. G.; SONG, Y. S.; HECK, C. I.; RAMÍREZ-MARES, M. Yerba-mate tea (*Ilex paraguariensis*): Phenolics, antioxidant capacity and in vitro inhibition of colon cancer cell proliferation. **Journal of Functional Foods**, v. 2, p. 23-34, 2010.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.126-134, 2008.

DELADINO, L.; SCNEIDER TEIXEIRA, A.; RETA, M. R.; MOLINA GARCIA, A. D.; NAVARRO, A. S. D. R.; MARTINO, M. N. Major phenolics in yerba mate extracts (*Ilex paraguariensis*) and their contribution to the total antioxidant capacity. **Food and Nutrition Science**, 2013.

DEMILECAMPS, A.; BEAUGER, C.; HILDENBRAND, C.; RIGACCI, A.; BUDTOVA, T. Cellulose-silica aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v.122, p.293-300, 2015.

DEMITRI, C.; SCALERA, F., MADAGHIELE, M., SANNINO, A.; MAFFEZZOLI, A. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, v.2013, p. 1-6, 2013.

- DUBEY, R.; SHAMI, T. C.; BHASKER RAO, K. U. Microencapsulation technology and applications. **Defence Science Journal**, v.59, p.82-95, 2009.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. T.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v.28, p.350-356, 1956
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v.16, p.220-227, 2013.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: potential reinforcement in composites. Natural polymers. **Nanocomposites**, v.2, p.1-32, 2012.
- DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.29, p.1-8, 2017.
- EL HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARRENO, N. L. V.; ZAVAREZE, E.R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate polymers**, v.133, p.644-653, 2015.
- ESQUIVEL-CASTRO, T. A.; IBARRA-ALONSO, M. C.; OLIVA, J.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A. Porous aerogel and core/shell nanoparticles for controlled drug delivery: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v.2, p.915-940, 2019.
- FENG, J.; LE, D.; NGUYEN, S. T.; TAN CHIN NIEN, V.; JEWELL, D.; DUONG, H. M. Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 506, 298-305, 2016.
- FERNANDO, I. S.; NAH, J. W.; JEON, Y. J. Potential anti-inflammatory natural products from marine algae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.48, p.22-30, 2016.
- FERREIRA, Diana Mafalda Oliveira. Extração de agar de algas vermelhas do género Gracilaria. 2015. Tese de Doutorado.
- FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, v.95, p.574-582, 2017.
- FONTES-CANDIA, C.; ERBOZ, E.; MARTÍNEZ-ABAD, A.; LÓPEZ-RUBIO, A.; MARTÍNEZ-SANZ, M. Superabsorbent food packaging bioactive cellulose-based aerogels from *Arundo donax* waste biomass. **Food Hydrocolloids**, v.96, p.151-160, 2019.
- GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose–NaOH Aqueous Solutions. **Biomacromolecules**, v.9, p.269-277, 2008.
- GENG, H. A facile approach to light weight, high porosity cellulose aerogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.118, p.921-931, 2018.

GNANASEELAN, M., CHEN, Y., LUO, J., KRAUSE, B., PIONTECK, J., PÖTSCHKE, P., QI, H. Cellulose-carbon nanotube composite aerogels as novel thermoelectric materials. *Composites Science and Technology*, v.163, p.133-140, 2018.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; JIMÉNEZ-ESCRIG, A.; RUPÉREZ, P. Bioactivity of sulfated polysaccharides from the edible red seaweed *Mastocarpus stellatus*. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v.3, p.29-40, 2014.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v.25, p.1514–1520, 2011.

GRASEL, FDOS. S.; FERRÃO, M.F.; WOLF, C.R. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FT-IR associated with multivariate analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.153, p.94-101, 2016.

GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p.32-45, 2017.

GUERRERO, P.; ETXABIDE, A.; LECETA, I.; PEÑALBA, M.; DE LA CABA, K. Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (*Rodhopyta*) and surface characterization of agar based films. **Carbohydrate Polymers**, v.99, p.491-498, 2014.

GULLÓN, B.; EIBES, G.; MOREIRA, M. T.; HERRERA, R.; LABIDI, J.; GULLÓN, P. Yerba-mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. **Industrial Crops and Products**, v.113, p.398-405, 2018.

GUPTA, S.; ABU-GHANNAM, N. Recent developments in the application of seaweeds or seaweed extracts as a means for enhancing the safety and quality attributes of foods. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.12, p. 600-609, 2011.

GUPTA, S.; ABU-GHANNAM, N. Bioactive potential and possible health effects of edible brown seaweeds. **Trends in Food Science & Technology**, v.22, p.315-326, 2011.

GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource technology**, v.216, p.1066-1076, 2016.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v.110, p. 3479-3500, 2010.

HAIMER, E.; WENDLAND, M.; SCHLUFTER, K.; FRANKENFELD, K.; MIETHE, P.; POTTHAST, A. Loading of bacterial cellulose aerogels with bioactive compounds by antisolvent precipitation with supercritical carbon dioxide. **Macromolecular symposia**, v.294, p. 64–74, 2010.

HAN, Y.; ZHANG, X.; WU, X.; LU, C. Flame retardant, heat insulating cellulose aerogels from waste cotton fabrics by in situ formation of magnesium hydroxide nanoparticles in cellulose gel nanostructures. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.3, p.1853-1859, 2015.

HANSEN, B.; BORSOI, C.; JÚNIOR, M. A. D.; CATTO, A. L. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. **Industrial Crops and Products**, v.140, p.111696, 2019.

HASSAN, M. L.; MATHEW, A. P.; HASSAN, E. A.; OKSMAN, K. Effect of pretreatment of bagasse pulp on properties of isolated nanofibers and nanopaper sheets. **Wood and Fiber Science**, v.42, p.362-376, 2010.

HE, S.; HUANG, Y.; CHEN, G.; FENG, M.; DAI, H.; YUAN, B.; CHEN, X. Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel. **Journal of Hazardous Materials**, v.362, p.294-302, 2019.

HEBEISH, A.; FARAG, S.; SHARAF, S.; RABIE, A. M.; SHAHEEN, T. I. Modulation of the nanostructural characteristics of cellulose nanowhiskers via sulfuric acid concentration. **Egyptian Journal of Chemistry**, v.56, p.271-289, 2013.

HEBEISH, A.; FARAG, S.; SHARAF, S.; SHAHEEN, T. I. Thermal responsive hydrogels based on semi interpenetrating network of poly (NIPAm) and cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v.102, p.159-166, 2014.

HENSCHEN, J.; ILLERGÅRD, J.; LARSSON, P. A.; EK, M.; WÅGBERG, L. Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.146, p.415-422, 2016.

HORCAJADA, P.; RAMILA, A.; PEREZ-PARIENTE, J.; VALLET-REGI, M. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.68, p.105-109, 2004.

HORIKAWA, T.; HAYASHI, J. I.; MUROYAMA, K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin. **Carbon**, v.42, p.169-175, 2004.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S.S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M.P. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v.47, p.1171-1186, 2012.

INNERLOHINGER, J.; WEBER, H. K.; RAFT, G. Aerocellulose: Aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. **Macromolecular Symposia**, v. 244, p.126-135, 2006.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba-mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v.151, p.150-159, 2016.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G.T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v.23, p.17-27, 2004.

JEONG, T. S.; CHOI, C. H.; LEE, J. Y.; OH, K. K. Behaviors of glucose decomposition during acid-catalyzed hydrothermal hydrolysis of pretreated *Gelidium amansii*. **Bioresource Technology**, v.116, 435-440, 2012.

JIMÉNEZ-ESCRIG, A.; GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. Brown and red seaweeds as potential sources of antioxidant nutraceuticals. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, p.1123-1132, 2012.

JIMÉNEZ-SAELICES, C.; SEANTIER, B.; CATHALA, B.; GROHENS, Y. Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. **Carbohydrate Polymers**, v.157, 105-113, 2017.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v.37, p.93-99, 2012.

JOZALA, A. F.; DE LENCASTRE-NOVAES, L. C.; LOPES, A. M.; DE CARVALHO SANTOS-EBINUMA, V.; MAZZOLA, P. G.; PESSOA-JR, A.; CHAUD, M. V. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. **Applied microbiology and biotechnology**, v.100, p.2063-2072, 2016.

JÚNIOR, M. A. D.; BORSOI, C.; HANSEN, B.; CATTO, A. L. Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. **Carbohydrate Polymers**, v.218, p.78-86, 2019.

KANMANI, P.; RHIM, J. W. Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v.102, p.708-716, 2014.

KARGARZADEH, H.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, I.; MARIANO, M., DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; GAŁĘSKI, A. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 87, p.197-227, 2018.

KHAN, N., MUKHTAR, H. Tea polyphenols for health promotion. **Life Sciences**, v. 81, p.519–533, 2007.

KIM, H. M.; NOH, Y. J.; YU, J.; KIM, S. Y.; YOUN, J. R. Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.75, p.39-45, 2015.

KIM, U. J.; EOM, S. H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.778-781, 2010.

KONG, Y.; ZHONG, Y.; SHEN, X.; CUI, S.; YANG, M.; TENG, K.; ZHANG, J. Facile synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their transformation to monolithic carbon/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.358, p.3150-3155, 2012.

KRISHNAMACHARI, P.; HASHAIKEH, R.; TINER, M. Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. **Micron**, v.42, p.751-761, 2011.

KUBO, S.; KADLA, J. F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. **Biomacromolecules**, v.4, p.561-567, 2003.

KUMAR, K.M.; MANDAL, B.K.; SIVA KUMAR, K.; SREEDHARA REDDY, P.; SREEDHAR, B. Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using Terminalia chebula aqueous extract. **Spectrochim. Acta A**, v.102, p.128–133, 2013.

KUNDEL, P. T.; CORREA, V. G.; CORRÊA, R. C.; PERALTA, R. A.; SOKOVIĆ, M., CALHELHA, R. C.; PERALTA, R. M. Antioxidant and antimicrobial activities of a purified polysaccharide from yerba-mate (*Ilex paraguariensis*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v.114, p.1161-1167, 2018.

LAVOINE, N.; BERGSTRÖM, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, p.16105-16117, 2017.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate polymers**, v.90, p.735-764, 2012.

LEE, J.-H.; KIM, G.-H. Evaluation of antioxidant activity of marine algae-extracts from Korea. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.24, p.227-240, 2015.

LEVENTIS, N.; SADEKAR, A.; CHANDRASEKARAN, N. SOTIRIOU-LEVENTIS, C. Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks. **Chemistry of Materials**, v.22, p.2790-2803, 2010.

LIEBNER, F.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; HAIMER, E.; WENDLAND, M. Ultralight-weight cellulose aerogels from NBnMO-stabilized Lyocell dopes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v.2007, 1-4, 2007.

LIN, J., YU, L., TIAN, F., ZHAO, N., LI, X., BIAN, F. Cellulose nanofibrils aerogels generated from jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.109, p.35–43, 2014.

LIU, J.; GE, X.; YE, X.; WANG, G.; ZHANG, H.; ZHOU, H.; ZHAO, H. 3D graphene/ δ -MnO₂ aerogels for highly efficient and reversible removal of heavy metal ions. **Journal of Materials Chemistry A**, v.4, p.1970-1979, 2016.

LIU, Z.; DANG, J.; WANG, Q.; YU, M.; JIANG, L.; MEI, L.; YUN, S.; TAO, Y. Optimization of polysaccharides from *Lycium ruthenicum* fruit using RSM and its anti-oxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.61, p.127-134, 2013.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; DELADINO, L.; MARTINO, M. Corn starch-calcium alginate matrices for the simultaneous carrying of zinc and yerba-mate antioxidants. **LWT-Food Science and Technology**, v.59, p.641-648, 2014.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; DELADINO, L.; MARTINO, M. Release of yerba mate antioxidants from corn starch–alginate capsules as affected by structure. **Carbohydrate polymers**, v.99, p.150-157, 2014.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v.193, p.265-275, 1951.

LOZANO-VAZQUEZ, G.; LOBATO-CALLEROS, C.; ESCALONA-BUENDIA, H.; CHAVEZ, G.; ALVAREZRAMIREZ, J.; VERNON-CARTER, E. J. Effect of the weight ratio of alginatemodified tapioca starch on the physicochemical properties and release kinetics of chlorogenic acid containing beads. **Food Hydrocolloids**, v.48, p.301-311, 2015.

LU, P.; HSIEH, Y. L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v.87, p.564-573, 2012.

LU, Q.; LI, D. C.; JIANG, J. G. Preparation of a tea polyphenol nanoliposome system and its physicochemical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.13004–13011, 2011

LU, Y.; FOO, L. Y. Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia officinalis*). **Food Chemistry**, v.75, p. 197-202, 2001.

LU, Y.; FOO, L. Y. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. **Food Chemistry**, v.68, p.81-85, 2000.

MADYAN, O. A.; FAN, M. Organic functionalization of clay aerogel and its composites through in-situ crosslinking. **Applied Clay Science**, v.168, p.374-381, 2019.

MALLEPALLY, R. R.; BERNARD, I.; MARIN, M. A.; WARD, K. R.; MCHUGH, M. A. Superabsorbent alginate aerogels. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.79, p.202-208, 2013.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v.35, p.680-685, 2013.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; BALLESTER, A. R.; MARTÍNEZ-ABAD, A.; BRODKORB, A.; LÓPEZ-RUBIO, A. Production of unpurified agar-based extracts from red seaweed *Gelidium sesquipedale* by

means of simplified extraction protocols. **Algal research**, v. 38, p. 101420, 2019.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 228-236, 2011.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; PETTOLINO, F.; FLANAGAN, B.; GIDLEY, M. J.; GILBERT, E. P. Structure of cellulose microfibrils in mature cotton fibres. **Carbohydrate Polymers**, v.175, p.450-463, 2017.

MARTÍNEZ-SANZ, VICENTE, A. A.; GONTARD, N.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. On the extraction of cellulose nanowhiskers from food by-products and their comparative reinforcing effect on a polyhydroxybutyrate-co-valerate polymer. **Cellulose**, v. 22, p.535-551, 2015.

MCMILLIN, K. W. Advancements in meat packaging. **Meat Science**, v.132, p.153–162, 2017.

MI, H. Y.; JING, X.; POLITOWICZ, A. L.; CHEN, E.; HUANG, H. X.; TURNG, L. S. Highly compressible ultra-light anisotropic cellulose/graphene aerogel fabricated by bidirectional freeze drying for selective oil absorption. **Carbon**, v.132, p.199-209, 2018.

MIKKONEN, K. S.; PARIKKA, K.; GHAFAR, A.; TENKANEN, M. Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials. **Trends in food Science & Technology**, v.34, p.124-136, 2013.

MILLON L.; WAN W. The polyvinyl alcohol–bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v.79, p.245-53. 2006.

MOHAMED, M.; SALLEH, W.; JAAFAR, J.; ASRI, S.; ISMAIL, A. Physicochemical properties of “green” nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. **RSC Advances**, v.5, p.29842-29849, 2015.

MOHANAN, J. L.; ARACHCHIGE, I. U.; BROCK, S. L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels. **Science**, v.307, p.397-400, 2005

MONDRAGON, G.; FERNANDES, S.; RETEGI, A.; PEÑA, C.; ALGAR, I.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants. **Industrial Crops and Products**, v.55, p.140-148, 2014.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v.40, p.3941-3994, 2011.

MURAKAMI, A. N. N.; AMBONI, R. D. D. M. C.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMANTE, E. R.; FRITZEN-FREIRE, C. B.; BOAVENTURA, B. C. B.; MARASCHIN, M. Concentration of biologically active compounds extracted from *Ilex paraguariensis* St. Hil. by nanofiltration. **Food Chemistry**, v.141, p.60-65, 2013.

NADUPARAMBATH, S., JINITHA, T. V., SHANIBA, V., SREEJITH, M. P., BALAN, A. K., & PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v.180, p.13-20, 2018.

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

NEDOVIC, V.; KALUSEVIC, A.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, S.; BUGARSKI, B. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v.1, p.1806-1815, 2011.

NGO, D. H.; KIM, S. K. Sulfated polysaccharides as bioactive agents from marine algae. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.62, p.70-75, 2013.

NISSILA, T.; KARHULA, S. S.; SAARAKKALA, S.; OKSMAN, K. Cellulose nanofiber aerogels impregnated with bio-based epoxy using vacuum infusion: Structure, orientation and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v.155, p. 64-71, 2018.

NIU, B.; SHAO, P.; LUO, Y.; SUN, P. Recent advances of electrospayed particles as encapsulation systems of bioactives for food application. **Food Hydrocolloids**, v.99, p.105376, 2019.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FABRA, M. J.; ZAVAREZE, E. R.; LÓPEZ-RUBIO, A.; MARTÍNEZ-SANZ, M. Development of food packaging bioactive aerogels through the valorization of *Gelidium sesquipedale* seaweed. **Food Hydrocolloids**, v.89, p.337-350, 2019a.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; EL HALAL, S. L. M.; BERTOLDI, F. C.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.124, p.175-184, 2019b.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; EL HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p.153-160, 2017.

PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J. O.; PAWLAK, J. J.; ROJAS, O. J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization. **Biomacromolecules**, v.11, p.674-681, 2010.

PHAN, T. D.; DEBEAUFORT, F.; LUU, D.; VOILLEY, A. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.973-981, 2005.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v.1, p.32-43, 2018.

PIOVEZAN-BORGES, A. C.; VALÉRIO-JÚNIOR, C.; GONÇALVES, I. L.; MIELNICZKI-PEREIRA, A. A.; VALDUGA, A. T. Antioxidant potential of yerba-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) extracts in *Saccharomyces cerevisiae* deficient in oxidant defense genes. **Brazilian Journal of Biology**, v.76, p.539-544, 2016.

POATY, B.; VARDANYAN, V.; WILCZAK, L.; CHAUVE, G.; RIEDL, B. Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.77, p.813-820, 2014.

POORAKBAR, E.; SHAFIEE, A., SABOURY, A. A.; RAD, B. L.; KHOSHNEVISAN, K., MA'MANI, L.; HOSSEINI, M. Synthesis of magnetic gold mesoporous silica nanoparticles core shell for cellulase enzyme immobilization: Improvement of enzymatic activity and thermal stability. **Process biochemistry**, v.71, p.92-100, 2018.

POSHADRI, A.; KUNA, A. Microencapsulation technology: A review. **The Journal of Research**, v.38, p.86-102, 2010.

RABEK, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Applications of Wide-angle X-ray Diffraction (WAXD) to the Study of the Structure of Polymers*. Wiley Interscience, Experimental Chichester, 1980.

RACANICCI, A. M., MENTEN, J. F., ALENCAR, S. M., BUISSA, R. S., & SKIBSTED, L. H. (). Mate (*Ilex paraguariensis*) as dietary additive for broilers: performance and oxidative stability of meat. *European Food Research and Technology*, 232, 655-661, 2011.

RAYÓN, E.; FERRANDIZ, S.; RICO, M. I.; LÓPEZ, J.; ARRIETA, M. P. Microstructure, mechanical, and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from biomass seeds. **International Journal of Food Properties**, v.18, p.1211-1222, 2015.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., & RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical , cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v.26, p.1231-1237, 1999.

REN, W.; GAO, J.; LEI, C.; XIE, Y.; CAI, Y.; NI, Q.; YAO, J. Recyclable metal-organic framework/cellulose aerogels for activating peroxydisulfate to degrade organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v.349, p.766-774, 2018.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.; PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. **Trends in Plant Science**, v.2, p.152-159, 1997.

RIGACCI, A., & ACHARD, P. Cellulosic and polyurethane aerogels. **Aerogels Handbook Springer**, New York, NY, pp. 191-214, 2011.

ROMAN, M.; GRAY, D. G. Parabolic focal conics in self-assembled solid films of cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v.21, p.5555-5561, 2005.

SALAM, A.; VENDITTI, R. A.; PAWLAK, J. J.; EL-TAHLAWY, K. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p.1221-1229, 2011.

SCALBERT, A.; MANACH, C.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.45, p.287-306, 2005.

SCHINELLA, G. R.; TROIANI, G.; DÁVILA, V.; DE BUSCHIAZZO, P. M.; TOURNIER, H. A. Antioxidant effects of an aqueous extract of *Ilex paraguariensis*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 269, p.357-360, 2000.

SEBEIA, N.; JABLI, M.; GHITH, A.; ELGHOUL, Y.; ALMINDEREJ, F. M. Production of cellulose from *Aegagropila Linnaei* macro-algae: Chemical modification, characterization and application for the bio-sorption of cationic and anionic dyes from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.135, p.152-162, 2019.

SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial Application of Cellulose Nano-composites-A review. **Biotechnology Reports**, v.21, e00316, 2019.

SHISHIR, M. R. I.; XIE, L.; SUN, C.; ZHENG, X.; WEI, C. Advances in micro and nanoencapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. **Trends in Food Science & Technology**, v.78, p.34–60, 2018.

SILVA, F. T.; DA CUNHA, K. F.; FONSECA, L. M.; ANTUNES, M. D.; EL HALAL, S. L. M.; FIORENTINI, Â. M.; DIAS, A. R. G. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.118, p.107-115, 2018.

SINGH, S.; GAIKWAD, K. K.; PARK, S.-I.; LEE, Y. S. Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (*Gelidiella aceroso*) cellulose nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.99, p.506-510, 2017.

SINGLETON, V. L., ORTHOFER, R., & LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, 299, 152-178.

SITHRANGA, N.; KATHIRESAN, K. Anticancer drugs from marine flora: an overview. **Journal of oncology**, v.2010, p.1-18, 2010.

SOORBAGHI, F. P.; ISANEJAD, M.; SALATIN, S.; GHORBANI, M.; JAFARI, S.; DERAKHSHANKHAH, H. Bioaerogels: Synthesis approaches, cellular uptake, and the biomedical applications. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v.111, p.964-975, 2019.

SOUSA, A. M.; MORAIS, S.; ABREU, M. H.; PEREIRA, R.; SOUSA-PINTO, I.; CABRITA, E. J.; GONÇALVES, M. P. Structural, physical, and chemical modifications induced by microwave heating on native agar-like galactans. **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, v.60, p.4977-4985, 2012.

SOUSA, A. M.; SOUZA, H. K.; UKNALIS, J.; LIU, S. C.; GONCALVES, M. P.; LIU, L. Electrospinning of agar/PVA aqueous solutions and its relation with rheological properties. **Carbohydrate polymers**, v.115, p.348-355, 2015.

SOUZA, A. H.; CORRÊA, R. C.; BARROS, L.; CALHELHA, R. C.; SANTOS-BUELGA, C.; PERALTA, R. M.; FERREIRA, I. C. Phytochemicals and bioactive properties of *Ilex paraguariensis*: An in-vitro comparative study between the whole plant, leaves and stems. **Food Research International**, v.78, p.286-294, 2015.

SOUZA, B. W.; CERQUEIRA, M. A.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Chemical characterization and antioxidant activity of sulfated polysaccharide from the red seaweed *Gracilaria birdiae*. **Food Hydrocolloids**, 27, 287-292, 2012.

SPAGNOL, C.; RODRIGUES, F. H.; PEREIRA, A. G.; FAJARDO, A. R., RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly (sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. **Cellulose**, v.19, p.1225-1237, 2012.

SRIUPAYO, J.; SUPAPHOL, P.; BLACKWELL, J.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p.130-136, 2005.

STEIN, F. L. P.; SCHMIDT, B.; FURLONG, E. B.; SOARES, L. A. S.; SOARES, M. C. F.; VAZ, M. R. C.; BAISCH, A. L. M. Vascular responses to extractable fractions of *Ilex paraguariensis* in rats fed standard and high-cholesterol diets. **Biological Research for Nursing**, v.7, p.146-156, 2005.

TARCHOUN, A. F.; TRACHE, D.; KLAPÖTKE, T. M. Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.138, p.837-845, 2019.

TROVATTI, E.; TANG, H.; HAJIAN, A.; MENG, Q.; GANDINI, A.; BERGLUND, L. A.; ZHOU, Q. Enhancing strength and toughness of cellulose nanofibril network structures with an adhesive peptide. **Carbohydrate Polymers**, v.181, p.256-263, 2018.

ULKER, Z., & ERKEY, C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems. **Journal of Controlled Release**, v.177, p.51-63, 2014.

UTAMA-ANG, N., PHAWATWIANGNAK, K., NARUENARTWONGSAKUL, S., & SAMAKRADHAMRONGTHAI, R. Antioxidative effect of Assam Tea (*Camellia sinensis* Var. *Assamica*) extract on rice bran oil and its application in breakfast cereal. **Food Chemistry**, v.221, p.1733-1740, 2017.

VALDÉS, A.; FENOLLAR, O.; BELTRÁN, A.; BALART, R.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; GARRIGÓS, M.C. Characterization and enzymatic degradation study of poly (ϵ -caprolactone)-based biocomposites from almond agricultural by-products. **Polymer Degradation and Stability**, v.132, p.181-190, 2016.

VALLET-REGI, M.; RAMILA, A.; DEL REAL, R. P.; PÉREZ-PARIENTE, J. A new property of MCM-41: drug delivery system. **Chemistry of Materials**, v.13, p.308-311, 2001.

VALO, H.; AROLA, S.; LAAKSONEN, P.; TORKKELI, M.; PELTONEN, L.; LINDER, M. B. Drug release from nanoparticles embedded in four different nanofibrillar cellulose aerogels. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.50, p.69–77, 2013.

VENUGOPAL, Vazhiyil. Marine polysaccharides: Food applications. CRC Press, 2016.

VÍCTOR-ROMÁN, S.; SIMÓN-HERRERO, C.; ROMERO, A.; GRACIA, I.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ-SILVA, L. CNF-reinforced polymer aerogels: influence of the synthesis variables and economic evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v.262, p.691-701, 2015.

VO, T. S.; NGO, D. H.; KIM, S. K. Marine algae as a potential pharmaceutical source for anti-allergic therapeutics. **Process Biochemistry**, v.47, p.386-394, 2012.

WAN, C.; JIAO, Y.; WEI, S.; ZHANG, L.; WU, Y.; LI, J. Functional nanocomposites from sustainable regenerated cellulose aerogels: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.359, p.459-475, 2019.

WANG, B.; REIFSNYDER, A.; ZHAROV, I.; CARLSON, K. Silica aerogel membranes fabricated using removable nitrocellulose scaffolds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.278, p.435-442, 2019.

WANG, L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; MASPOCH, M. L. Polymer/clay aerogel composites with flame retardant agents: Mechanical, thermal and fire behavior. **Materials & Design**, v.52, p.609-614, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v.48, p.3486-3493, 2007.

WANG, X.; ZHANG, Y.; JIANG, H.; SONG, Y.; ZHOU, Z.; ZHAO, H. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology. **Materials Letters**, v.183, p.179-182, 2016.

WERTZ, Jean-Luc; MERCIER, Jean P.; BÉDUÉ, Olivier. Cellulose science and technology. EPFL press, 2010.

WIJESEKARA, I.; PANGESTUTI, R.; KIM, S. K. Biological activities and potential health benefits of sulfated polysaccharides derived from marine algae. **Carbohydrate polymers**, v.84, p.14-21, 2011

- WIJESINGHE, W. A. J. P.; JEON, Y. J. Biological activities and potential cosmeceutical applications of bioactive components from brown seaweeds: a review. **Phytochemistry Reviews**, v.10, p.431-443, 2011.
- WILSON, N.; SHAH, N. P. Microencapsulation of vitamins. **International Food Research Journal**, v.14, p.1-14, 2007.
- WONG, J. C. H.; KAYMAK, H.; TINGAUT, P.; BRUNNER, S.; KOEBEL, M. M. Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.217, p.150-158, 2015.
- WU, D.; XU, F.; SUN, B.; FU, R.; HE, H.; MATYJASZEWSKI, K. Design and preparation of porous polymers. **Chemical reviews**, v.112, p.3959-4015, 2012.
- XIE, H.; DU, H.; YANG, X.; SI, C. Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. **International Journal of Polymer Science**, v.2018, p.1-29, 2018.
- YASANTHA, A.; KI-WAN, L.; CHOONBOK, S.; CHANG-BUM, A.; TAI-SUN, S.; YONG-JUN, C.; FERREDOON, S.; YOU-JIN, J. Potential antioxidant activity of marine red alga *Grateloupia filicina* extracts. **Journal of Food Lipids**, v.10, p.251-265, 2003.
- YOON, J. J.; KIM, Y. J.; KIM, S. H.; RYU, H. J.; CHOI, J. Y.; KIM, G. S.; SHIN, M. K. Production of polysaccharides and corresponding sugars from red seaweed. **Advanced Materials Research**, v. 93, p.463-466, 2010.
- ZAMAN, A., HUANG, F., JIANG, M., WEI, W., & ZHOU, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. *Energy and Built Environment*, v.1, p.60-76, 2019.
- ZHAI, T.; ZHENG, Q.; CAI, Z.; XIA, H.; GONG, S. Synthesis of polyvinyl alcohol/cellulose nanofibril hybrid aerogel microspheres and their use as oil/solvent superabsorbents. **Carbohydrate polymers**, v.148, 300-308, 2016.
- ZHANG, C. Y.; WU, W. H.; WANG, J.; LAN, M. B. Antioxidant properties of polysaccharide from the brown seaweed *Sargassum graminifolium* (*Turn*), and its effects on calcium oxalate crystallization. **Marine drugs**, v.10, p.119-130, 2012.
- ZHANG, Q.; WANG, X.; TAO, X.; LI, Z.; LI, X.; ZHANG, Z. Polyvinyl alcohol composite aerogel with remarkable flame retardancy, chemical durability and self-cleaning property. **Composites Communications**, v.15, p.96-102, 2019.
- ZHANG, R.; WAN, W.; QIU, L.; WANG, Y.; ZHOU, Y. Preparation of hydrophobic polyvinyl alcohol aerogel via the surface modification of boron nitride for environmental remediation. **Applied Surface Science**, v.419, p.342-347, 2017.